PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 17 — 1. September 1934 — Redaktionsschluß für Nr. 19 am 14. September 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

R. Jaeger, Die Dosismessung überweicher Röntgenstrahlen (Grenzstrahlen). S. 665.

H. Moser, Eine empfindliche Auftriebsmethode zur Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten insbesondere von Wasser. S. 682.

K. Krause, Anomale Absorption und Dispersion von Primär-Alkoholen im Ultra-Kurzwellengebiet. S. 684.

A. Gehrts, Die Statistik der Glühelektronenemission. S. 692.

L. Bewilogua u. K. R. Dixit, Photographische Untersuchungen an Positronen. S. 699.

F. Rother und H. Bomke, Über Entladungsformen in gasgefüllten Photozellen. S. 703.

W. Pupp, Mitführung laufender Schichten in der positiven Edelgassäule durch strömendes Gas. S. 705.

A. Eucken, Über die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes. [Bemerkungen zu der Arbeit von M. Trautz und H. Ader, Über die Abhängigkeit des „Dampfdruckes" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes.] S. 708.

M. Trautz, Antwort auf Herrn Euckens Bemerkungen zu der Arbeit von M. Trautz und H. Ader über die Abhängigkeit des „Dampfdrucks" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes. S. 711.

Besprechungen:

W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. S. 712.

Nachrichten. S. 712.

ABHANDLUNGEN.

Die Dosismessung überweicher Röntgenstrahlen (Grenzstrahlen).

Von Robert Jaeger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung.
2. Die Ionisierungskammern.
   a) Große Faßkammer.
   b) Universalkammer UK.
   c) Weichstrahlfaßkammer.
   d) Anschluß der Kammern bei harten Strahlen.
3. Die Grenzstrahlapparatur.
4. Beziehung zwischen der Faßkammer und Kleinkammer bei homogenen und inhomogenen Strahlen.
5. Der Schwächungskoeffizient der Luft und seine Bestimmung durch Zellophanmessungen.
6. Die für verschiedene Strahlenqualitäten berechneten Bezugspunkte m für die große und die kleine Faßkammer.
7. Messungen mit der kleinen Faßkammer.
8. Messungen mit der großen Faßkammer.
9. Einfluß der Entfernungsmessung auf das Meßergebnis.
10. Anhang: Ableitung der Beziehungen zwischen Faßkammer und Kleinkammer.
11. Zusammenfassung.
12. Literaturverzeichnis.

1. Einleitung.

Als Normalmeßgerät für Standarddosismessungen hat sich für das Gebiet der weichen und harten Röntgenstrahlung, wie sie in der Diagnostik, der gewöhnlichen Oberflächentherapie und der Tiefentherapie verwendet werden, die sogenannte Faßkammer mit Schutzelektroden allgemein eingeführt. Der Röntgenologe der Praxis verwendet Kleinkammern, die durch Eichung an die Faßkammer angeschlossen werden. Zur Eichung bei härteren Strahlen wird die Kleinkammer an den Ort der Eintrittsblende der Faßkammer gesetzt. Die von der Faßkammer angezeigte Dosisleistung in Röntgen pro Sekunde (r/sec) ist dann gleich dem Ionisierungsstrom, dividiert durch das durchstrahlte Volumen. Als solches ist in diesem Falle das Produkt aus der Länge der Meßelektrode und dem Querschnitt der Blende einzusetzen [vgl. H. Behnken (1), l. c.]. Diese einfache Art der Auswertung der Messungen beruht darauf, daß die Strahlenschwächung sowie die Veränderung des Schwächungskoeffizienten längs der von der Strahlung durchlaufenen Strecke vernachlässigt werden kann. Schon Gaertner (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß es bei sehr weichen Strahlen, wo die Strahlenschwächung berücksichtigt werden muß, zweckmäßiger ist, einen Punkt innerhalb der Kammer, der in der Nähe der Mitte der Meßelektrode liegt, als Bezugspunkt zu wählen, ohne aber eine erschöpfende Behandlung des Problems durchzuführen. Eine solche ist aber für die überweichen Röntgenstrahlen zwischen 5 bis etwa 15 kV Erregungsspannung erforderlich, und es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die allgemeinen und grundlegenden Bedingungen für die Lage des Bezugspunktes abzuleiten und die Verwendung der Faßkammer als Standardkammer auch der

Dosierung überweicher Röntgenstrahlen anzupassen.

Die in der Fachliteratur stellenweise vertretene Ansicht, daß das „Röntgen" als praktisches Dosismaß bei den Grenzstrahlen nicht verwendet werden könne, ist irrig. Die Verwendung des Röntgen als Dosismaß bei der Bestrahlung biologischer Objekte beruht bekanntlich

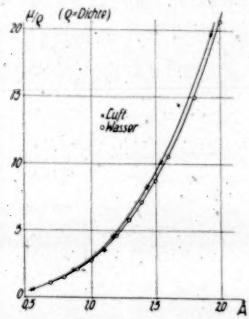


Abb. 1. Schwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ von Luft und Wasser im Gebiet der Grenzstrahlen.

darauf, daß sich infolge des geringen Unterschiedes zwischen den effektiven Atomnummern von Luft und Gewebe (Luft 7,69, Wasser 7,42) Absorption und Streuung fast in gleicher Weise geltend machen [vgl. Krönig u. Friedrich, l.c., H. Behnken (2), l. c.], so daß das Verhältnis der auf die Dichte ϱ bezogenen Schwächungen μ/ϱ von Luft zu Wasser ungefähr gleich 1 ist (vgl. Holthusen u. Braun, l. c., S. 43). Dies gilt auch noch bis zu den Grenzstrahlen und darüber hinaus, wie die Abb. 1 zeigt, so daß also auch für diese in der Messung der Luftionisation ein nahezu wellenlängenunabhängiges Äquivalent für die im biologischen Objekt umgesetzte Strahlenenergie erblickt werden kann.

Die wichtigsten bisher erschienenen Arbeiten über Dosierung überweicher Röntgenstrahlen sind in dem am Schluß der Arbeit angefügten Literaturnachweis aufgeführt.

Im folgenden werden zunächst die verwendeten Kammern kurz beschrieben, sodann wird gezeigt, wie diese bei harten Strahlen miteinander verglichen worden sind.

2. Die Ionisierungskammern.

a) Eine große Faßkammer von 50 cm Länge und 25 cm Durchmesser mit einer Meßelektrodenlänge von 30 cm (H. Behnken und R. Jaeger, l. c.). Da vorauszusehen war, daß für so große Luftstrecken, wie sie innerhalb dieser Faßkammer vorkommen, bei überweichen Strahlen zu große Korrekturen erforderlich werden, zumal sich der Schwächungskoeffizient der Luft selbst längs der Luftstrecke ändert, so wurde noch eine zweite kleinere Faßkammer für Weichstrahlmessungen benutzt, die weiter unten näher beschrieben ist. Der Name „Faßkammer" soll eine solche Kammer bezeichnen, deren Meßvolumen nicht durch Wände begrenzt wird. Da es wegen der Größe der Kammern nicht möglich war, die beiden Faßkammern gleichzeitig oder unmittelbar nacheinander in den gleichen Strahlengang zu bringen, mußten sie über eine dritte, hinreichend kleine Kammer aneinander angeschlossen werden.

b) Die Universalkammer UK. Dazu diente eine besondere Kleinkammer, die so weit wellenlängenunabhängig ist, daß sie als Universalkammer (UK.) verwendet werden kann. Sie wurde kürzlich ausführlich beschrieben (R. Jaeger (2), l.c.). Diese Kammer dient gleichzeitig als Kleinkammer zur Grenzstrahlenmessung.

c) Die Weichstrahlfaßkammer. Die Länge der Kammer, deren Querschnitt Abb. 2 zeigt, beträgt etwa 18 cm, ihr Durchmesser 11 cm. Blende (Bl) und Meßelektrode (M) mit den dazugehörigen Schutzelektroden (Sch) sind auswechselbar. Meßelektrode und Schutzelektroden sind durch kleine Bernsteinisolatoren voneinander getrennt. Die auf Hochspannung von etwa 1000 V geladene Kammerwand ist von einem geerdeten Schutzmantel umgeben, so daß die Außenteile keine Hochspannung führen. Ein- und Austrittsfenster der Kammer sind wie bei

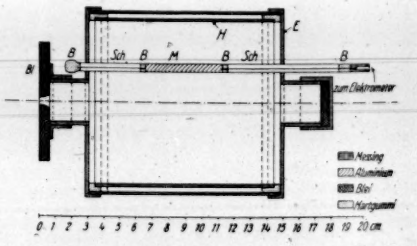


Abb. 2. Weichstrahl-Faßkammer (kleine Faßkammer). *Bl* Eintrittsblende, *H* Hochspannungsführende Kammerwand, *M* Meßelektrode (*Al*), *B* Bernsteinisolatoren, *Sch* Schutzelektroden (*Al*). *E* geerdetes Gehäuse.

der großen Faßkammer durch Rohransätze nach außen gerückt, um Sekundäreffekte der Eintrittsblende und des Austrittsfensters unschädlich zu machen. Alles Nähere ergibt sich aus der Abb. 2.

Zur Prüfung der Kammer wurden folgende Messungen ausgeführt, bei denen die Ionisierung mit Hilfe eines Urankompensators [R. Jaeger (1), l. c.] an einem genügend empfindlichen Lutz-Edelmann-Elektrometer gemessen wurde:

1. Messung der Sättigungsspannung bei verschiedenen Strahlenqualitäten und Dosisleistungen.
2. Prüfung der Proportionalität des Ionisierungsstroms mit der Länge der Meßelektrode und
3. mit der Fläche der Blendenöffnung.

Messung der Sättigungsspannung. Die Sättigungskurven wurden mit der in Abb. 3 wiedergegebenen Schaltung aufgenommen. Die Elektrometerskala von 100 Skalenteilen entsprach einer Spannung von rund 1 V, ein Betrag, der gegen die Gesamtspannung zu vernachlässigen war. Die Meßergebnisse bei verschiedenen Spannungen und verschiedenen Dosisleistungen zeigt Abb. 4. Wie man sieht, genügt für alle Fälle eine Spannung von 1000 V.

Prüfung der Linearität des Ionisierungsstroms. Die Länge der Meßelektrode konnte zwischen 20 und 60 mm verändert werden. Die wirksame Länge muß aber wegen der zwischen der Meßelektrode und den Schutzelektroden liegenden beiden Bernsteinisolatoren (vgl. Abb. 2) beiderseits um deren halbe Breite größer angenommen werden als die Länge der Meßelektrode. Die Bernsteinisolatoren hatten zusammen eine Länge von 2–4 mm, was eine Korrektur von 1–2 mm ergibt. Die Tabelle I zeigt die Elektrodenlängen, die Längen der Isolatoren, die wirksamen Elektrodenlängen und in der letzten Spalte die für die Isolatoren notwendigen Korrekturen in Prozent. Diese sind bei kurzen Elektrodenlängen schon beträchtlich.

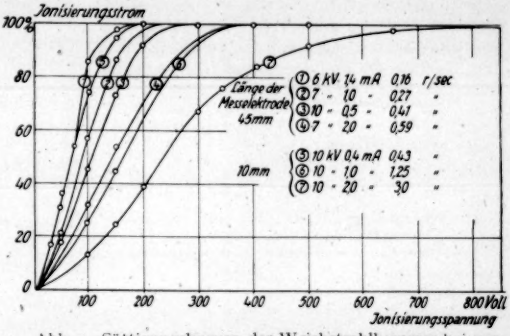


Abb. 4. Sättigungskurven der Weichstrahlkammer bei verschieden langen Meßelektroden und verschieden großen Dosisleistungen.

Es wurde nachgewiesen, daß die mit den verschiedenen Meßelektroden gemessenen Ionisierungsströme proportional zur wirksamen Länge der Elektrode verlaufen (vgl. Abb. 5). Bei den späteren Messungen wurde meist die Länge von 30 mm verwendet.

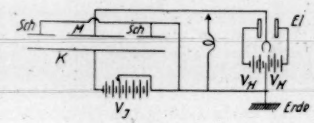


Abb. 3. Anordnung zur Messung der Sättigungsspannung. K Kammer mit Meßelektrode M und Schutzelektroden Sch, V_J Ionisierungsspannung, El Elektrometer mit Hilfsspannungen V_H.

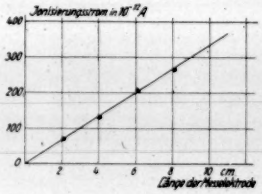


Abb. 5. Linearer Anstieg des Ionisierungsstroms mit der Länge der Meßelektrode der kleinen Faßkammer.

Tabelle I.

Länge der Meßelektrode in mm	Länge eines der beiden Bernsteinisolatoren in mm	Wirksame Elektrodenlänge in mm	Korrektur infolge der Isolatoren in Proz.
60	1,9	61,9	3,2
50	1,8	51,8	3,6
45	1,5	46,5	3,3
40	1,5	41,5	3,75
30	1,2	31,2	4,0
20	1,2	21,2	6,0

Die Abmessungen der Blenden zeigt folgende Tabelle:

Tabelle II.

Blendendurchmesser	6	7	8	10	11	12,2 mm
Blendenöffnung	28,4	38,5	50,2	78,5	95,0	116,8 mm²

Die Messungen zeigten, daß der Ionisierungsstrom auch der Blendenöffnung proportional verläuft (siehe Abb. 6).

d) Anschluß der Kammern bei harten Strahlen. Die beiden Faßkammern wurden dadurch aneinander angeschlossen, daß die UK. sowohl mit der großen als mit der kleinen Faßkammer geeicht wurde. Bei diesen Messungen befand sich stets die Mitte der Kleinkammer UK. an der Stelle der Blende der Faßkammern. Für

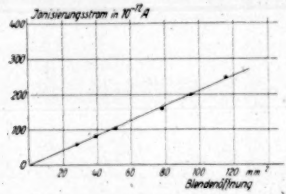


Abb. 6. Linearer Anstieg des Ionisierungsstroms mit der Fläche der Blendenöffnung der kleinen Faßkammer.

die UK. ergab die Eichung mit der großen Faßkammer zwischen 40 kV ohne Filter und 190 kV und 2 mm *Cu* einen Wert von $0{,}101_5$ *r*/sec für einen Ionisierungsstrom von 10^{-10} A [vgl. eine frühere Mitteilung von R. Jaeger (2), l. c.]. Dabei betrug der mittlere Fehler einer Beobachtung etwa 1 Proz., der mittlere Fehler des Resultats etwa 0,3 Proz.

Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen der kleinen Faßkammer und der UK. zeigt die Tabelle III. Jede einzelne Meßzahl der Spalte 5 und 6 ist ein Mittelwert aus 3–5 Einzelbeobachtungen. In Spalte 7 ist das Verhältnis des Wertes der kleinen Faßkammer zu dem Wert der UK. angegeben. Der Mittelwert aus diesen Verhältniszahlen ist $1{,}000 \pm 0{,}003$ (vgl. Tabelle III unten). Der mittlere Fehler des Resultats ist vom gleichen Betrage wie bei der Eichung der UK. mit der großen Faßkammer (s. oben). Diese gute Übereinstimmung beweist unter anderem, daß die Korrekturen für die Bernsteinisolation und damit die Feldverteilung in den Faßkammern richtig angesetzt war (Tabelle I) und daß auch die Luft in der abgeschlossenen Kleinkammer und in den offenen Faßkammern von völlig gleicher Beschaffenheit gewesen ist.

Die Benutzung der Weichstrahlfaßkammer ist nach harten Strahlengemischen hin infolge der zu groß werdenden Reichweiten der Photoelektronen durch ihren Durchmesser und ihre Länge begrenzt. Deshalb wurde die Eichung bei 150 kV abgebrochen (vgl. Tabelle III).

Es wurde noch geprüft, wie genau das aus der Eichung errechnete Volumen der UK. mit dem wirklichen übereinstimmt. Da 1 *r*/sec $0{,}3333 \cdot 10^{-9}$ A Ionisierungsstrom in 1 ccm Luft entspricht, so müssen $0{,}101_5$ *r*/sec einem Strom von $0{,}338 \cdot 10^{-10}$ entsprechen. Das Volumen der Kammer wird also 2,957 ccm sein müssen, wenn die Wände aus einem Material bestehen, dessen effektive Atomnummer gleich derjenigen von Luft (7,69) ist (vgl. H. Fricke u. O. Glasser, l. c.). Bei einem Durchmesser der Kammer von 1,80 cm und einer Tiefe von 1,15 cm errechnen sich als Inhalt 2,927 ccm, aber 0,1 mm mehr

Tabelle III.

Anschluß der kleinen Faßkammer an die große Faßkammer über die Universalkammer UK.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Spannung in kV	Filter in mm	HWS (Halbwertschicht) in mm *Cu*	Kleine Faßkammer Röntgen/sec	UK[1]) Röntgen/sec	Verhältnis von Spalte 5 : 6
1	50	ohne Filter	0,020	0,0845	0,0840	1,006
2	60	ohne Filter	0,025	0,125	0,123	1,016
3	70	ohne Filter	0,030	0,167	0,165	1,012
4	80	ohne Filter	0,035	0,187	0,185	1,010
5	90	ohne Filter	0,040	0,186	0,189	0,984
6	100	1 *Al*	0,090	$0{,}140_5$	0,139	1,010
7	120	2 *Al*	0,15	0,196	0,198	0,990
8	130	3 *Al*	0,20	0,179	0,180	0,995
9	140	4 *Al*	0,25	0,187	0,190	0,984
10	140	6 *Al*	0,31	0,143	0,143	1,000
11	150	0,2 *Cu*	0,50	$0{,}147_5$	0,148	0,997
12	155	6 *Al*		0,194	0,194	1,000
13	150	0,5 *Cu*	0,70	$0{,}108_5$	0,108	0,995
					Mittel:	1,000

Der mittlere Fehler eines Wertes der Spalte 7 ist 1 Proz., der Fehler des Mittelwertes sämtlicher Werte der Spalte 4 0,3 Proz.

1) Die Dosisleistung der UK ist mit der Eichkonstante 0,132 berechnet, die bei dem Vergleich mit der großen Faßkammer ermittelt wurde [vgl. R. Jaeger (2), l. c.]. Auf einen bestimmten Ionisationsstrom umgerecnnet bedeutet diese Konstante, daß $0{,}101_1$ *r*/sec einem Ionisationsstrom von $1 \cdot 10^{-10}$ A entspricht.

würde bereits 2,959, also zuviel ergeben. Bei der geringen Genauigkeit, mit der der Kammerinhalt ausgemessen werden kann, ist also die Übereinstimmung befriedigend.

Die drei Kammern sind nunmehr bei überweichen Röntgenstrahlen miteinander zu vergleichen. Hierbei ist bei der Faßkammer die Luftabsorption, bei der Universalkammer die Absorption der Fenster zu berücksichtigen.

3. Die Grenzstrahlapparatur.

Die Messungen wurden mit handelsüblichen Röhren von Siemens und solchen besonderer Art von C. H. F. Müller ausgeführt. Die Röhren wurden mit einer 10000-Volt-Gleichstrommaschine für die Spannungserzeugung und einer Akkumulatorenbatterie genügender Kapazität für die Kathodenheizung betrieben. Die mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessene Röhrenspannung war völlig konstant, so daß die Betriebsbedingungen ausgezeichnet waren. Trotzdem wurden auch bei geerdeter Röhrenwand starke zeitliche Schwankungen der Dosisleistung bis zu etwa 30 Proz. wie auch Änderungen der Härte von einem zum anderen Tag und am gleichen Tage festgestellt (vgl. Tabelle XII). Diese Erfahrungen zeigen deutlich, wie notwendig gerade bei den Grenzstrahlbehandlungen eine dauernde dosimetrische Kontrolle ist, selbst wenn die Betriebsbedingungen die besten sind.

Die zu vergleichenden Kammern (Faß- und Kleinkammern) wurden nebeneinander auf einem vor dem Röhrenfenster verschiebbaren, mit Winkeleisenschienen versteiften Brett montiert, so daß sie rasch hintereinander wahlweise in den Strahlengang gebracht werden konnten. Zwischen Röhrenfenster und Kammer konnte eine Scheibe mit einer Reihe kreisförmig angeordneter Ausschnitte gebracht werden, in die Zellophanfolien wachsender Dicke eingesetzt waren. Sie dienten zur Bestimmung der Halbwertschicht der Strahlung, zur Ermittlung der Korrektur für das Eingangsfenster der UK. und der Luftschwächung.

Die Faßkammern waren im allgemeinen an einen Urankompensator angeschlossen, während der Ionisationsstrom der UK. auf einen festen Uranstandard bezogen wurde.

Der Strahlenweg innerhalb der Kleinkammer (UK.) ist so klein, daß die Strahlenschwächung und somit auch ihre Veränderung längs des Weges vernachlässigt werden kann. Bei ihr kann ebenso wie bei der Messung harter Strahlen auch bei der Messung der Grenzstrahlen die Mitte der Kammer als der Ort, für den die Messung gilt, angesehen werden (vgl. die späteren Ausführungen unter Abschn. 10).

4. Beziehung zwischen der Faßkammer und Kleinkammer bei homogenen und inhomogenen Strahlen.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß man bei der Messung der überweichen Strahlung die Schwächung der Intensität infolge der Absorption der Luft und ebenso die Abhängigkeit des Schwächungskoeffizienten von der Länge des

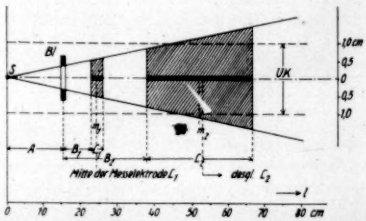


Abb. 7. Blende, Strahlenbündel, Meßelektroden und Messorte m in der kleinen und großen Faßkammer. Der Index 1 bezieht sich auf die kleine, Index 2 auf die große Faßkammer. S Fokus, Bl Eintrittsblende, UK Durchmesser der Universalkammer, A Fokusabstand der Blende, $B_1 B_2$ Blendenabstände der Meßelektroden, $L_1 L_2$ Längen der Meßelektrode.

Luftweges berücksichtigen muß. Die mathematischen Zusammenhänge werden in einem Anhang (S. 677) entwickelt, um den Gedankengang der Arbeit nicht damit zu unterbrechen.

Das Meßvolumen der Faßkammer wird durch einen auf Abb. 7 angedeuteten Kegelstumpf gebildet, dessen Länge gleich der Länge der Meßelektrode ist und dessen Öffnungswinkel durch Blendenöffnung und Blendenabstand vom Fokus S bedingt wird.

Der Ausdruck für die in dem Meßvolumen der Kammer absorbierte Röntgenenergie, welche dem Ionisationsstrom proportional ist, enthält als Faktor eine Exponentialfunktion zur Berücksichtigung der Schwächung innerhalb der Kammer [vgl. Anhang, Gleichung (8)]. Dieser Faktor stellt bei harten bis mittelweichen Strahlen nur eine geringfügige Korrektur dar. Sein Einfluß wird aber bei den überweichen Strahlen sehr groß. Er läßt sich nur umständlich und außerdem nicht streng berechnen. Man kann diese Berechnung aber dadurch umgehen, daß man einen Mittelwert E_m der Energie mißt, der für einen bestimmten Punkt m auf der Meßelektrode L der Faßkammer nahe der Mitte gilt (vgl. Abb. 8) [1]. Die Länge vom Anfangspunkt der

1) Vgl. in diesem Zusammenhang auch Abb. 7, die die Meßvolumina der beiden Faßkammern zeigt. Auf diese Abbildung wird im Anhang bei der Ableitung der gegenseitigen Beziehungen zwischen Faßkammer und Kleinkammer näher eingegangen.

Meßelektrode bis zu diesem Punkt werde m genannt. Der Kürze halber sei der Endpunkt von m auf der Meßelektrode auch als m bezeichnet. Wie im Anhang gezeigt wird, ist die in der Kammer absorbierte Energie E gleich dem Produkt aus der Dosisleistung D_m am Punkte m und dem

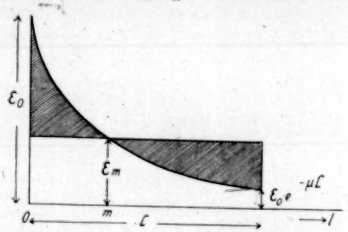


Abb. 8. L Länge der Meßelektrode, $\mathcal{E}_0$ am Anfang von L eintretende, $\mathcal{E}_0 e^{-\mu L}$ am Ende von L austretende Energie, $\mathcal{E}_m$ Mittelwert der Energie an der Stelle m.

zylindrischen Volumen $V_m = q_m L$. Dabei ist q_m der Querschnitt des Strahlenbündels an dem Punkt m, L die Länge der Meßelektrode. Wird der Wert $E/V_m = F_m$ bezeichnet, so gilt also

$$F_m = D_m \,. \tag{1}$$

D_m wird durch eine am Punkt m stehende Kleinkammer gemessen. Dabei sind also die Angaben der Faßkammer und Kleinkammer die gleichen, und es fällt jede Umrechnung und Korrektur fort. Die Berechnung des Punktes m ist im Anhang angegeben. Es ergibt sich für homogene Strahlen in zweiter Annäherung

$$m = \frac{L}{2}\left(1 - \frac{\mu \cdot L}{12}\right)\cdots \,. \tag{2}$$

Da sich das Volumen V_m mit dem Abstand der Faßkammer von der Strahlenquelle ändert, ist es zweckmäßig, dafür das konstante Volumen $V_B = q_B \cdot L$ einzuführen, wo q_B gleich dem Blendenquerschnitt ist, der eine feste Apparatekonstante darstellt. Multipliziert man beide Seiten der obigen Gleichung (1) mit q_m/q_B, so wird dann nach Gleichung (14) des Anhangs

$$F_B = D_m \cdot q_m/q_B = D'_m \,. \tag{3}$$

Diese Gleichung ist in dieser Arbeit benutzt worden. Aus dieser Gleichung folgt durch die Beziehung

$$D_m \cdot q_m = D_B \cdot q_B \cdot e^{-\int_0^{B+m} \mu dl} \tag{4}$$

[vgl. Anhang, Gleichung (21)], wo B den Abstand der Blende vom Anfang der Meßelektrode bedeutet, die dritte identische Gleichung

$$F_B = D_B \cdot e^{-\int_0^{B+m} \mu dl} \,. \tag{5}$$

Bei inhomogenen Strahlen werden Mittelwerte

$$\mu_m = \frac{1}{L}\int_0^L \mu dl \quad \text{und} \quad \mu' = \frac{1}{m}\int_0^m \mu dl \tag{6}$$

(die angenähert für die Mittelpunkte der Strecken m oder L gelten) eingeführt, die entweder experimentell gefundenen Kurven entnommen werden können oder besser berechnet werden. Dann gilt statt Gleichung (2) als Punkt des Mittelwertes für μ

$$m' = \frac{L}{2}\cdot\left(1 - \frac{\mu_m L}{12}\right)\frac{\mu_m}{\mu'} \,. \tag{7}$$

Über die Anwendung der Gleichungen ist folgendes zu sagen:

Das e-Glied in Gleichung (5) ist bei Grenzstrahlen nicht etwa als Korrektionsgröße aufzufassen, sondern es stellt einen entscheidenden Faktor dar, der beispielsweise für 6 kV, also die weichste in unserem Fall vorkommende Strahlung, für die kleine Faßkammer $0{,}5_7$, für die große Faßkammer $0{,}1_6$ beträgt. Diese Zahlen lassen erkennen, wie genau das μ, und zwar das von Punkt zu Punkt veränderliche μ bekannt sein müßte, um mit dieser Methode einigermaßen brauchbare Zahlen zu bekommen.

Bei harten Strahlen wird das e-Glied infolge der Kleinheit von μ nahe 1, so daß dann $F_B = D_B$ gesetzt werden kann. Es empfiehlt sich daher, bei der Eichung mit harten Strahlen die Kleinkammer an die Stelle der Blende zu setzen, so daß die Umrechnung des Querschnitts herausfällt (vgl. H. Behnken, (1) l. c.). Bei weichen Strahlen ist diese Umrechnung dagegen notwendig und erfordert eine entsprechende Genauigkeit der Abstandsbestimmung zwischen Fokus und Blende sowie Kenntnis des Punktes m.

In alle Formeln für die Beziehung zwischen Faßkammer und Kleinkammer geht der Wert des Schwächungskoeffizienten μ der Luft ein, der nun durch Messung zu ermitteln ist.

5. Der Schwächungskoeffizient der Luft und seine Bestimmung durch Zellophanmessungen.

Der Schwächungskoeffizient μ in den Formeln für m usw. [siehe Gleichungen (2) und (7)] ist streng genommen der Intensitätsschwächungskoeffizient und durch $qJ/q_0 J_0 = e^{-\int_0^l \mu dl}$ definiert [vgl. R. Jaeger (3), l. c.]. Bei der Messung mit Ionisationskammern erhält man jedoch den Dosisschwächungskoeffizienten, der bei heterogenen Strahlen dem Intensitätsschwächungs-

koeffizienten nicht gleich ist und als scheinbarer Schwächungskoeffizient bezeichnet werden kann. Dieser ist im folgenden stets gemeint, wenn von μ die Rede ist. Im Schrifttum ist kaum ein Hinweis über diesen Unterschied zwischen beiden Koeffizienten zu finden. Hier sei nur kurz erwähnt, daß aus der Beziehung zwischen D und J folgt, daß der scheinbare Schwächungskoeffizient stets größer ist als der wahre und sich ihm bei zunehmender Filterung immer mehr nähert.

Durch eine Rechnung, auf die hier nicht näher eingegangen wird, kann gezeigt werden, wie der wahre Schwächungskoeffizient verläuft. Da bei der kleinen Faßkammer der Schwächungskoeffizient sowieso vernachlässigt werden kann, bei der großen Faßkammer aber, wie die Rechnung zeigt, die durchlaufene Luftstrecke bereits so groß ist, daß wahrer und scheinbarer Schwächungskoeffizient ohne bemerkbaren Fehler gleichgesetzt werden können, braucht auf ihren Unterschied in dieser Arbeit keine Rücksicht genommen zu werden.

Für die Messung der Luftschwächung kommen verschiedene Methoden in Betracht. Man kann die Dosisleistung hinter Gefäßen messen, die mit Luft gefüllt oder ausgepumpt sind, wobei allerdings die Fensterkorrekturen zu beachten sind, oder man verschiebt die Dosiskammer über längere Strecken, wobei jedoch die Strahlendivergenz zu berücksichtigen ist, wenn man nicht besondere Meßkammern baut, wie es L. S. Taylor getan hat (l. c.). Am bequemsten ist es, statt der Luft einen Stoff zu nehmen, der als dünnes Filter vor die Kammer gesetzt werden kann (vgl. Wilhelmy, l. c.). Dieses Filter muß die Bedingung erfüllen, daß sein Schwächungskoeffizient im ganzen benutzten Spektralgebiet in einem konstanten Verhältnis zu dem der Luft steht. Nach den ausführlichen und sorgfältigen Messungen von Hase und Küstner (l. c.) erfüllt diese Bedingung z. B. Zellophan, das für Grenzstrahlmessungen besonders geeignet ist. Sie bestimmten das Schwächungsverhältnis beider Stoffe zwischen 7 kV und 180 kV unter anderem in der Weise, daß sie abwechselnd solche Schichten von Luft und Zellophan, die gleiche Schwächung ergaben, in den Strahlengang brachten und fanden, daß sich dann in dem ganzen Härtebereich bei gleicher Schwächung die Filterdicken l beider Stoffe fast genau wie 1000 : 1 verhielten. Der scheinbare Schwächungskoeffizient ist für Zellophan fast genau 1000mal so groß wie für Luft, so daß das Produkt $\mu \cdot l$ für beide Stoffe in dem ganzen Spektralgebiet konstant ist. Man hat also nur die mit Zellophan gefundenen Filterdicken mit 1000 zu multiplizieren, um die Luftwerte zu erhalten.

Diese Resultate von Hase und Küstner wurden zur Bestimmung der hier in Frage kommenden Schwächungskoeffizienten der Luft benutzt. Die Zellophanfolien waren in einer vor der UK.

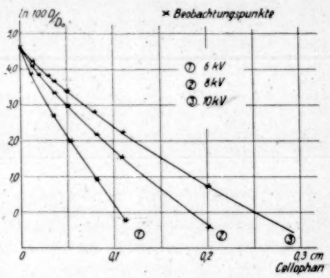


Abb. 9. Schwächung der Grenzstrahlen in Zellophan. Die Beobachtungspunkte × liegen auf den berechneten Kurven.

aufgestellten Messingscheibe in 12,2 cm Entfernung vom Fokus angeordnet, so daß die jeweilig notwendige Folie vor das Kammerfenster gedreht werden konnte. Die natürlichen Logarithmen der bei den Messungen gefundenen Dosisschwächungen 100 (D/D_0) sind in Abb. 9 als Funktion der Filterdicken l (cm) für 6, 8 und 10 kV aufgetragen. Aus diesen Messungen werden die scheinbaren Schwächungskoeffizienten μ des Zellophans nach einer Methode berechnet, die schon früher bei Absorptionsmessungen von Blei angewandt wurde (vgl. Fußnote zu S. 673). Es stellte sich heraus, daß die drei verschiedenen Kurven der Abb. 9 in eine einzige Kurve zusammenfallen, wenn die dimensionslose Größe $\mu_\infty l$ statt l als Variable eingeführt wird. Dabei ist μ_∞ derjenige Wert von μ, der nach unendlich starker Filterung erreicht wird. Alle Beobachtungen werden durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + 0{,}9\, e^{-\gamma \mu_\infty l}. \qquad (8)$$

Der Faktor 0,9 entspricht dem Ausdruck $\frac{\mu_0 - \mu_\infty}{\mu_\infty}$, wo μ_0 für die Filterdicke 0 gilt. Der Wert $\gamma = 1{,}4$ im Exponenten der e-Funktion ist allen drei Kurven gemeinsam. Die Werte von μ_∞ sind für 6 kV 0,0395, für 8 kV 0,0221 und für 10 kV 0,0160. Für $l = 0$ erhält man $\mu_0/\mu_\infty = 1{,}9$, für größere Werte von l nähert sich μ asymptotisch dem Wert μ_∞. Benutzt man $\mu_\infty l$ als Variable, so erhält man eine gemeinsame

Kurve für μ, die in Abb. 10 dargestellt ist; nimmt man dagegen l als Variable, so erhält man drei verschiedene Kurven für die drei Spannungen. In Abb. 11 sind diese Einzelkurven für Luft graphisch dargestellt. Aus diesen können die Werte

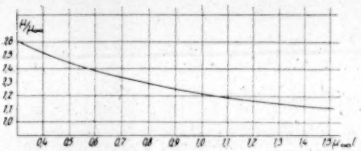


Abb. 10. Allgemeine Schwächungskurve für Luft, Zellophan, Aluminium, Wasser und Kohle als Funktion von $\mu_\infty l$ nach Messungen zwischen 6 und 10 kV. $\mu_\infty l$ ist eine dimensionslose Zahl.

von μ für die Berechnungen entnommen werden. Die Abszissen der Abb. 11 haben hierbei die 1000fachen Längen wie bei Zellophan. Als Abszissen sind die Entfernungen vom Fokus in Zentimetern aufgetragen. Da die Zellophanfolien sich bei der Messung in 12,2 cm Entfernung vom Fokus befanden, war dieser Betrag zu $1000\,l$ zu addieren, so daß die Abszisse $x = 12{,}2 + 1000\,l$ cm ist. Auf der Abszisse sind außerdem die Entfernungen der Meßelektroden für die kleine und große Faßkammer von der Strahlenquelle und von der Blende sowie ihre Längen eingezeichnet,

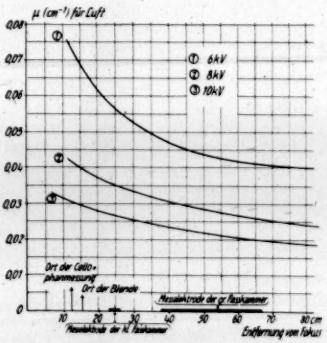


Abb. 11. Änderung des Schwächungskoeffizienten der Luft längs der von der Röntgenstrahlung durchlaufenen Luftstrecke.

um für die verschiedenen Punkte die zur Berechnung der Korrektur notwendigen μ-Werte bequem ablesen zu können. Da sich die Zahlen aus der Abb. 11 schwer entnehmen lassen, sind in der folgenden Tabelle die Entfernungen vom Fokus zusammengestellt.

Tabelle IV.

	Kleine Faßkammer cm	Große Faßkammer cm
Blende	15,5	15,5
Anfang	23,0	37,7
Mitte	24,5	52,7
Ende der Elektrode	26,0	67,7

Aus Gleichung (8) erhält man durch Bildung von $\int_0^l \mu\, dl$

$$\ln D/D_0 = \mu_\infty l + 0{,}64\,(1 - e^{-1{,}4\,\mu_\infty l}). \qquad (9)$$

Diese Gleichung gilt bei Benutzung der dimensionslosen Variablen $\mu_\infty l$ für Luft und Zellophan bei verschiedenen Spannungen. Die Einzelkurven für Zellophan erhält man dann, indem man die Abszissen durch μ_∞ dividiert. Die auf diese Weise berechneten Werte von $\ln 100\, D/D_0$ sind in Abb. 9 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Wie man sieht, fallen die Beobachtungen so gut mit den berechneten Werten zusammen, wie man es nur irgend erwarten kann. Dies zeigt also, daß die Gleichung (8) für μ die Beobachtungen befriedigend darstellt. Von dieser Gleichung wird infolgedessen noch mehrfach Gebrauch gemacht werden.

Luft und Zellophan sind nicht die einzigen Stoffe, für die das Produkt aus Schwächungskoeffizient und Filterdicke eine konstante Größe ist. Am Anfang der Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß das gleiche für Luft und Wasser gilt, worauf die Berechtigung der Dosismessung mit einer Luftkammer beruht. M. Siegbahn (l. c.) gibt Meßergebnisse, aus denen das gleiche für andere Stoffe gilt. Alle diese Verhältniszahlen sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle V.

	μ/μ(Luft)	Autor	Geltungsbereich
Al	13500	Siegbahn	(3,5—12 kV) monochromatisch
C	900	Siegbahn	(3,5—12 kV) monochromatisch
H_2O	1350	Siegbahn	(3,5—12 kV) monochromatisch
Zellophan	1000	Hase und Küstner	(6—180 kV) inhomogen

Die Meßergebnisse Siegbahns sind in Abb. 12 wiedergegeben.

Wilhelmy (l. c.) hat in seiner Arbeit über physikalische Dosimetrie der weichen Röntgenstrahlen das konstante Schwächungsverhältnis von *Al* zu Luft benutzt, um die Luftschwächung zu bestimmen. Aus dem vorstehenden folgt, daß die obige Gleichung (8) die gesamten Schwächungskoeffizienten zwischen 6 und 10 kV für

Luft, Zellophan, Wasser, Kohle und Aluminium bis auf einen konstanten Umrechnungsfaktor darstellt. Die Einführung der Variablen $\mu_\infty x$ an Stelle von x führt also zu der Erkenntnis, daß die Schwächungskoeffizienten von Wasser, Luft,

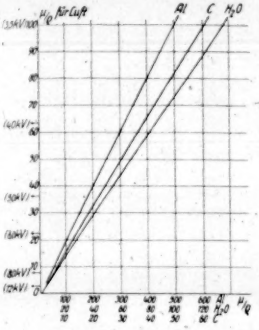


Abb. 12. Das Verhältnis des Schwächungskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ von Luft zu denen von Al, H_2O, und C im Gebiet der überweichen Strahlen nach M. Siegbahn (l. c.).

Zellophan, Kohle und Aluminium für alle Spannungen zwischen 6 und 7 kV bekannt sind, wenn sie für einen dieser Stoffe in dem genannten Härtebereich gemessen worden sind. Es ist anzunehmen, daß die Darstellung nicht auf die genannten Stoffe und Härtebereiche beschränkt ist. So wurde auch bereits früher gefunden, daß sich fünf experimentell aufgenommene Bleischwächungskurven zwischen 100 und 400 kV in der gleichen Weise durch eine gemeinsame Kurve darstellen ließen[1]).

Eine Voraussetzung für das Zusammenfallen der Kurven besteht darin, daß das Verhältnis der Anfangsschwächung zur Endschwächung μ_0/μ_∞ gleich groß sein muß. Diese Bedingung ergibt sich aus der Bedeutung der Konstanten, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.

Relativmessungen. Zum Vergleich mit den aus den Zellophanmessungen erhaltenen Werten wurden mit der UK. noch Relativmessungen ausgeführt, deren Ergebnis in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt ist. Die Werte für den Ort der Blende im Fokusabstand $x = 15{,}5$ cm sind alle gleich 100 gesetzt. Zur Berechnung der μ-Werte wurden die Logarithmen aufgetragen und für die Mitte zwischen den Strecken 15,5 cm und 45,5 cm, also etwa 30 cm, aus der Neigung der Kurven die Schwächungskoeffizienten ermittelt.

Tabelle VI.
Luftschwächung, gemessen mit der UK.
(Relativwerte).

x_{cm}	6 kV	8 kV	10 kV
15,5	100	100	100
19,5	82,2	—	93,0
23,5	66,5	84,0	84,0
27,5	51,5	74,8	78,0
31,5	42,8	64,0	68,0
37,5	30,6	55,0	61,0
45,5	21,2	37,2	45,5

Die Werte sind bereits quadratisch reduziert.

In Tabelle VII sind die aus der Zellophanmessung und der Relativmessung sich ergebenden Werte für μ zusammengestellt.

Tabelle VII.
Schwächungskoeffizient μ nach verschiedenen Methoden (im Fokusabstand $x = 30$ cm).

Spannung kV	Aus Zellophanmessungen	Aus Relativmessungen bei 30 cm Fokusabstand
6	$0{,}051_5$	0,052
8	$0{,}032_6$	0,031
10	$0{,}025_3$	0,028

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß infolge Veränderung des Lindemannfensters zeitliche Änderungen der Röhrenhärte auftreten können und die Relativmessungen an einem anderen Tage ausgeführt wurden als die direkten Messungen mit Zellophanfilter. Die Messungen von Hase und Küstner werden damit bestätigt.

6. Die für verschiedene Strahlenqualitäten berechneten Bezugspunkte m für die große und die kleine Faßkammer.

Mit Hilfe der nunmehr gewonnenen Zahlen können jetzt die Entfernungen m vom Elektrodenanfang berechnet werden, an welche die Mitte der Kleinkammer UK. gesetzt werden muß, um mit den Faßkammern Übereinstimmung zu geben. Für beide Faßkammern wurden die Werte $\mu \cdot L$ und $-\mu L^2/24$ [vgl. Anhang, Gleichung (17)], wo μ für die Mitte der Kammer gilt[1]), für 6, 8 und 10 kV berechnet und in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die sich ergebenden Korrekturen wachsen quadratisch mit der Länge der Meßelektrode, sind also bei gleichem μ für die große Faßkammer gerade 100mal so groß als bei der kleinen Faßkammer.

1) Vgl. R. Jaeger, Tätigkeitsbericht der PTR. 1932, Zeitschr. f. Instr. **53**, 20, 1933. Die Entwicklung der Gleichung und die rechnerische Auswertung konnte noch nicht veröffentlicht werden.

1) Die Werte von μ wurden den Kurven der Abb. 11 entnommen.

Tabelle VIII.

Berechnung von m für die kleine Faßkammer. $L = 3$ cm.

Mitte der Kammer 24,5 cm vom Fokus.

Spannung in kV	μ	μL	$\mu L^2/24$ in cm	m vom Anfang der Elektrode gerechnet in cm	x vom Fokus an gerechnet
6	0,057	0,17	$-0{,}021$	1,5	24,5
8	0,035	$0{,}10_5$	$-0{,}01_3$	1,5	24,5
10	0,027	$0{,}08_1$	$-0{,}01_0$	1,5	24,5

Die Tabelle zeigt, daß die Korrekturen, die an der Einstellung gegen die Mitte der Meßelektrode anzubringen sind, für die kleine Faßkammer verschwindend klein sind. Eine Berechnung des Einflusses der Inhomogenität der Strahlung zeigt, daß der Faktor $\frac{\mu_m}{\mu'} = 0{,}99$ ist (vgl. Anhang, S. 680), d. h. daß eine Änderung von m um nur 0,1 mm nötig wäre, die zu vernachlässigen ist. Zusammengefaßt also heißt das, man kann mit ausreichender Genauigkeit $m = \frac{L}{2}$ setzen, ohne Rücksicht darauf, ob die Strahlung homogen oder inhomogen ist oder ob der scheinbare oder wahre Schwächungskoeffizient eingesetzt wird.

Tabelle IX.

Berechnung von m für die große Faßkammer. $L = 30$ cm.

Mitte der Faßkammer 52,7 cm vom Fokus.

Spannung in kV	μ	μL	$\mu L^2/24$ in cm	m_0 *) vom Anfang der Elektrode gerechnet in cm	x vom Fokus an gerechnet
6	0,043	1,29	$-1{,}6_0$	13,4	51,1
8	0,028	0,84	$-1{,}0_5$	14,0	51,6
10	0,022	0,66	$-0{,}8_2$	14,2	51,9

*) m_0 gilt ohne Berücksichtigung der Inhomogenität (s. unten).

Wie die Tabelle IX zeigt, macht die Differenz von m gegen die Mitte der Meßelektrode bei der großen Faßkammer eine erheblich ins Gewicht fallende Strecke aus. Bei der großen Faßkammer ist daher auch unbedingt die Inhomogenität der Strahlung zu berücksichtigen. Deshalb ist hier nach der im Anhang abgeleiteten Formel $\left[m = m_0 \frac{\mu_m}{\mu'}\right]$ m zu berechnen. Dabei gilt μ_m annähernd für die Mitte, μ' nahe für ein Viertel der Meßelektrode. Die Werte $\frac{\mu_m}{\mu'}$ betragen für 6 kV 0,935, für 8 kV 0,957, für 10 kV 0,956. Man erhält also

Tabelle X.

	bei 6 kV in cm	bei 8 kV in cm	bei 10 kV in cm
m_0 (Tab. IX)	13,4	14,0	14,2
m	12,5	13,4	13,6
Differenzen $m - m_0$.	0,9	0,6	0,6
Differenzen von m gegen die Mitte der Elektrode ...	2,5	1,6	1,4

Die Differenzen von m gegen die Mitte der Elektrode in Abhängigkeit von der Spannung

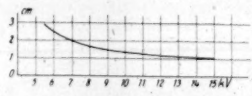


Abb. 13. Verschiebung des Bezugspunktes m der großen Faßkammer von der Mitte der Meßelektrode gegen die Blende hin in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

zeigt Abb. 13. Wegen der Berechnung der Werte $\frac{\mu_m}{\mu'}$ vgl. Anhang, S. 680.

Die vorstehenden Berechnungen sind nunmehr experimentell zu prüfen.

7. Messungen mit der kleinen Faßkammer.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen der kleinen Faßkammer und der UK. zeigt die folgende Tabelle XI, in der D die Angaben der UK. mit $\frac{q_m}{q_B}$ reduziert, in Röntgen pro Se-

Tabelle XI.

Messungen mit der kleinen Faßkammer. $L = 3$ cm.

x_{cm}	6 kV			8 kV			10 kV		
	D[1])	F	D/F	D	F	D/F	D	F	D/F
16,0	0,624	0,408	1,525	0,615	0,503	1,22	0,671	0,508	1,32
22,5	0,444	0,430	1,035	0,490	0,490	1,00	0,480	0,480	1,00
23,5	0,419	0,413	1,015	0,457	0,457	1,00	0,532	0,539	0,985
24,5	0,400	0,463	0,864	0,430	0,477	0,902	0,535	0,550	0,976

1) D ist bereits quadratisch reduziert.

Tabelle XII.

Es bedeuten: D = Angabe der Universalkammer in r/sec quadratisch reduziert.
F = Angabe der großen Faßkammer in r/sec quadratisch reduziert*).
x = Entfernung der Universalkammer von dem Fokus in Zentimetern.

Große Faßkammer. $L = 30$ cm.

x_{cm}	6 kV			8 kV			10 kV		
	D	F	D/F	D	F	D/F	D	F	D/F
15,5	0,50	0,0815	6,15	0,289	0,0872	3,32	0,200	0,0890	2,34
37,7	0,136	0,0810	1,68	0,114	0,0850	1,34	0,0528	0,0390	1,35
42,7	0,103	0,0854	1,21	0,090	0,0755	1,19	0,0525	0,0465	1,13
51,9	0,0708	0,0825	0,86	0,0652	0,0677	0,965	0,0855	0,0945	0,905

*) Ohne Fensterkorrektur.

kunde und $F = E/V_B$, wo $V_B = L \cdot q_B$ ist, die Angaben der Faßkammer in Röntgen pro Sekunde bedeuten. D/F muß für den berechneten Punkt m Eins werden (siehe später).

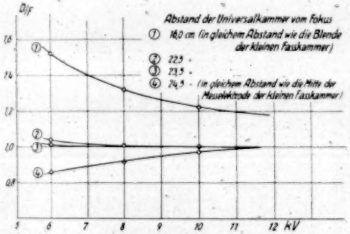


Abb. 14. Vergleich der kleinen Faßkammer mit der Universalkammer.

Die Angaben von D haben noch keine Korrektur für das Zellophaneintrittsfenster. x bedeutet den Abstand der Mitte der UK. vom Fokus in Zentimetern. Der Abstand der Blende der Faßkammer vom Fokus blieb während der Messungen 15,5 cm. Die Entfernung 24,5 entspricht der Mitte der Meßelektrode.

Die Meßwerte sind in Abb. 14 in Funktion der Röhrenspannung eingetragen.

Die Kurven für 22,5, 23,5 und 24,5 cm liegen so dicht beieinander, daß man für D/F einen geradlinigen Verlauf innerhalb dieser Strecke ohne weiteres annehmen kann. Dann ist es aber auch gestattet, die drei Werte zu mitteln, wodurch der Wert D/F für die Entfernung 23,5 folgt. Eine Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate führt zum selben Resultat. Man erhält für diese Stelle als Mittelwert

für	6 kV	8 kV	10 kV
D/F	0,971	0,967	0,986

Das Mittel der drei Werte ist 0,975. Der mittlere Fehler einer Messung beträgt mithin 1 Proz., der Fehler des Mittelwerts 0,6 Proz. Da man den Wert D/F auf die Mitte der Kammer, also 24,5 cm, beziehen muß, ist noch die Schwächung in 1 cm Luft zu berücksichtigen. Dies ist aber entgegengesetzt gerade so viel, wie die Korrektur des 0,01 mm dicken Zellophanfensters der Universalkammer im umgekehrten Sinne ausmacht, das auch 1 cm Luft entspricht. Die Korrekturen heben sich also gerade auf, und der in der obigen Tabelle angegebene Wert 0,975 ist der richtige für die Mitte der Kammer (24,5 cm), d. h. es ist eine Abweichung von etwa 2,5 Proz. in dem Sinne vorhanden, daß die UK. zu wenig anzeigt (siehe später die Diskussion über die Entfernungsmessung).

8. Messungen mit der großen Faßkammer.

Bei der großen Faßkammer liegen die Meßpunkte nicht so günstig wie bei der kleinen. Die Meßergebnisse sind in der obenstehenden Tabelle XII wiedergegeben.

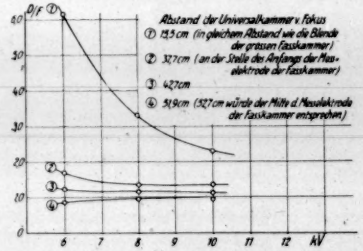


Abb. 15. Vergleich der großen Faßkammer mit der Universalkammer.

Der Abstand der Blende der Faßkammer blieb während der Messung 15,5 cm. Die Entfernung 52,7 cm entspricht der Mitte der Meßelektrode. Die Angaben D der Kleinkammer (UK.) sind bereits nach dem quadratischen Abstandsgesetz umgerechnet, aber noch nicht bezüglich des Zellophanfensters korrigiert. Die Meßpunkte sind in Abb. 15 eingetragen.

Um jede Willkür auszuschließen, wurden die bereits quadratisch reduzierten Werte D/F der Tabelle XII nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, und zwar in logarithmischer Form unter Annahme eines konstanten μ, so daß $\ln D/F = A - \mu \cdot x$ zu setzen war, wo A den Wert von $\ln D/F$ für $x = 0$ bedeutet. Der Stelle $x = 0$ entsprach dabei 42,7 cm Entfernung vom Fokus; die Ausgleichung erstreckte sich nur über die drei bei 37,7, 42,7 und 51,9 cm beobachteten Werte, der bei der Ausgleichung gefundene Wert von μ entspricht der Stelle 42,7 cm. In Tabelle XIII sind die für die drei Punkte beobachteten und berechneten Werte von D/F zusammengestellt. Darunter sind die aus der Ausgleichung erhaltenen Werte von μ für 42,7 cm angegeben und unter diesen die aus der Kurve für μ (Abb. 11) für denselben Punkt abgelesenen Werte. Die letzte Reihe enthält noch die aus der Kurve entnommenen Werte von μ für den Punkt 51,9 cm. Diese werden in Tabelle XIV gebraucht, um die Werte von D/F bei 51,9 auf den Punkt m umzurechnen.

Tabelle XIII.

Wert von D/F.

Entfernung in cm	6 kV beob.	6 kV ber.	8 kV beob.	8 kV ber.	10 kV beob.	10 kV ber.
37,7	1,68	1,65	1,34	1,34	1,35	1,33
42,7	1,21	1,28	1,19	1,19	1,13	1,16
51,9	0,86	$0,84_5$	$0,96_5$	$0,96_5$	$0,90_5$	$0,89_5$
μ für 42,7 cm ausgeglichen	0,046		0,023		0,028	
Aus der Kurve für 42,7 cm abgelesene Werte	0,046		0,030		0,023	
Aus der Kurve für 51,9 cm abgelesene Werte	0,043		0,027		0,022	

In der folgenden Tabelle XIV sind nun die Werte $\ln D/F$ bei 51,9 cm auf den Punkt m umgerechnet.

Die Werte von m sind früher angegeben worden (vgl. Tabelle X). Da der Anfang der Meßelektrode bei 37,7 cm liegt, ergeben sich daraus die in der ersten Zeile der Tabelle XIV angegebenen Entfernungen des Punktes m von der Strahlenquelle. Die zweite Zeile enthält die Differenzen Δ von m gegen den Meßort 51,9 cm, für den D/F aus der Ausgleichung (Tabelle XIII) bekannt ist. Die für diese Stelle gültigen μ-Werte wurden der Kurve Abb. 11 entnommen (dritte Zeile), woraus sich $\mu\Delta$ ergibt (vierte Zeile). Gemäß der Gleichung $\ln D/F = A + \mu\Delta$ wurden die Summen $\ln D/F + \mu D$ gebildet (fünfte und sechste Zeile). Der Numerus dieser Zahl gibt die

Tabelle XIV.

Große Faßkammer, Berechnung des Wertes D/F an der Stelle m.

	6 kV in cm	8 kV in cm	10 kV in cm
1. Ort von m	50,2	51,1	51,3
2. Differenz Δ gegen den Meßort 51,9 (vgl. Tabelle XIII)	−1,7	−0,8	−0,6
3. μ für 51,9 (aus der Kurve)	0,043	0,027	0,022
4. $\mu \cdot \Delta$	0,073	0,022	0,013
5. $A = \ln D/F$ bei 51,9	−0,170	−0,036	−0,108
6. Summe $(\ln D/F + \mu\Delta)$	−0,097	−0,014	−0,095
7. Numerus $(D/F$ bei $m)$	0,908	0,986	0,910
8. Korrektur für das Zellophanfenster der UK *)	0,039	0,027	0,020
9. D/F bei m (korrigiert)	0,947	1,013	0,930
Mittelwert von D/F	0,963		

*) Das Fenster bestand aus 0,01 mm starkem Zellophan, entsprechend 1 cm Luft.

D/F-Werte für m ohne Fensterkorrektur. Die Berücksichtigung dieser in Zeile 8 angegebenen Korrekturen gibt die endgültigen korrigierten Werte in der neunten Zeile. Deren Mittelwert weicht gegen den Wert 1 um 3,7 Proz. ab, der mittlere Fehler einer Beobachtung beträgt 4,5 Proz., der mittlere Fehler des Resultats 2,5 Proz.

Um die Unterschiede zu zeigen, die ohne Berücksichtigung der Inhomogenität der Strahlung auftreten würden, wenn man also die Messungen auf den Ort m_0 beziehen würde statt auf m, sei erwähnt, daß man dann als Mittelwert der drei Messungen den Wert 0,945 bekommen würde, d. h. durch die Benutzung der Formel für m ist eine Verbesserung um 2 Proz. eingetreten. Bei 6 kV allein beträgt der Unterschied 3 Proz. Hätte man bei der großen Faßkammer für 6 kV wie bei der kleinen $m = L/2$ als Bezugspunkt genommen, also 52,7 cm statt 50,2 cm, so würden diese 2,5 cm einen Fehler von 11 Proz. ausgemacht haben. Man sieht daraus, daß die genaue Berechnung des Punktes m unter Berücksichtigung der Inhomogenität bei der großen Faßkammer unbedingt notwendig ist.

9. Einfluß der Entfernungsmessung auf das Meßergebnis.

Die Abweichung des Mittelwerts D/F von 1 ist bei der großen Faßkammer etwas größer als bei der kleinen. Die Werte verhalten sich wie 3,7 : 2,5. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß ein systematischer Fehler vorliegt. Als solcher kann z. B. eine fehlerhafte Abstandsbestimmung angenommen werden. Bei harten Strahlen sind die Abstände vom Fokus erstens an sich größer, so daß der relative Fehler geringer wird,

zweitens aber kann man den Abstandsfehler dadurch ganz zum Verschwinden bringen, daß man die Kleinkammer an die Stelle der Bleiblende setzt. Beides ist bei weichen Strahlen nicht der Fall, und in das Resultat geht das Verhältnis des Strahlenquerschnittes an der Stelle m zum Blendenquerschnitt q_m/q_B voll ein. Die Entfernungen der Blende von der Strahlenquelle wurden in folgender Weise bestimmt. Man mißt zunächst den Abstand der Bleiblende vom Fokus möglichst genau und bezieht dann alle Entfernungen der Kleinkammer auf den Blendenort. Bei diesen relativen Messungen werden kaum Fehler entstehen, dagegen ist die Entfernung der Blende unsicher. Wenn man bedenkt, daß die der direkten Messung unzugängliche Antikathode vielleicht nicht ganz konzentrisch im Glasrohr angebracht ist, daß außerdem der Brennfleck etwas exzentrisch auf der Antikathode liegen kann, daß sich der Fokus auf einer zur Strahlenachse schrägstehenden Fläche befindet und eine im Bezug auf den Abstand erhebliche Ausdehnung hat, so kann man vielleicht mit einem Fehler von 2–3 mm rechnen, zumal man von einem Brenn-„Punkt" bei der kleinen Entfernung eigentlich nicht mehr sprechen kann. Untersucht man nun, wie sich q_m/q_B

Abb. 16. Zu Gleichung (10).

mit der Entfernung von der Strahlenquelle ändert, so ergibt sich leicht nach Abb. 16, daß dieses Verhältnis ausgedrückt wird durch

$$v = \frac{q_m}{q_B} = \left(\frac{A+a}{A}\right)^2, \qquad (10)$$

also die prozentische Änderung von q_m/q_B

$$\frac{dv}{v} = -\frac{2a}{A+a}\cdot\frac{dA}{A} \qquad (11)$$

ist. Setzt man den Wert $A = 15{,}5$ ein, so ergibt sich für verschiedene Werte von a/A ein Verlauf des Fehlers, der aus Abb. 17 hervorgeht. Zeichnet man die Stellen für die Elektrodenmitten

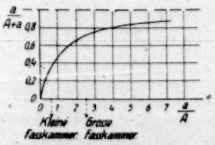


Abb. 17. Einfluß eines Fehlers in der Abstandsmessung bei der kleinen und der großen Faßkammer.

der großen und kleinen Faßkammer mit $a = 9$ cm bzw. 37,2 cm ein, so sieht man, daß der Einfluß auf die große Faßkammer etwa doppelt so groß sein muß wie bei der kleinen. Der Faktor $a/(A+a)$ nähert sich der 1, d. h. bei noch viel größeren Kammerdimensionen nimmt der Fehler dann nicht mehr sehr zu. Zum Vergleich sind die Mittelwerte von D/F für beide Kammern nebst den Korrektionen für den angenommenen Abstandsfehler von 3 mm $\left[\frac{dA}{A} = 2\text{ Proz.}\right]$ zusammengestellt.

	Kleine Faßkammer	Große Faßkammer
Mittelwert D/F	0,975	0,963
$\frac{dA}{A} = 2$ Proz.	0,015	0,028
	0,990	0,991

Das heißt, mit einem Abstandsfehler von 3 mm in dem Sinne, daß der wirkliche Abstand statt 15,5 nur 15,2 cm beträgt, würden die Werte D/F für beide Kammern 0,990, also sehr nahe gleich 1 sein.

Die genaue Lage des Brennfleckes wurde mit einer Doppellochkamera bestimmt. Die Auswertung der Aufnahme zeigte, daß tatsächlich der Fokus 2–3 mm von der Mitte der Röhre aus nach dem Fenster zu lag. Diese Verschiebung reicht zur Erklärung der kleinen systematischen Abweichung der Kammern völlig aus.

Anhang.

10. Ableitung der Beziehungen zwischen Faßkammer und Kleinkammer.

a) Kleinkammern.

Bei einer vollbestrahlten Kleinkammer, welche die Dosisleistung an einer bestimmten Stelle des Raumes mißt, gilt für Strahlungen aller Art folgendes:

Ist das Oberflächenelement des bestrahlten Ionisierungsraumes dq (vektoriell) und $\mathfrak{J}$ die auf dieses Flächenelement auffallende Intensität nach Größe und Richtung, so ist die durch dieses Flächenelement pro Sekunde eintretende Energie (Leistung) $d\mathfrak{G} = \mathfrak{J}\,dq$, und wenn $\mathfrak{J} \perp q$, wird $d\mathfrak{G} = I\,dq$. Dabei ist J der Betrag von $\mathfrak{J}$ und q der Betrag von q. Die Differenz der durch die Oberfläche ein- und austretenden Energie, d. h. also die in dem Raum pro Sekunde absorbierte Energie, wird dargestellt durch das über die geschlossene Oberfläche ausgedehnte Integral

$$E = \oint \mathfrak{J}\,dq. \qquad (1)$$

Zur klaren Unterscheidung ist der Buchstabe $\mathfrak{E}$ für die Flächenenergie, also die durch eine Fläche ein- und austretende Energie, der Buchstabe E für die Volumenenergie oder die im Raum absorbierte Energie gewählt worden.

Drückt man die absorbierte Energie durch die Raumdichte D aus und wendet den Gaußschen Satz an, so ergibt sich

$$D = \operatorname{div} \mathfrak{J}, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{J}$ die Intensität an der Stelle des Raumelements dv ist.

Diese Beziehung, auf die weiter unten zurückgegriffen wird, gilt ganz allgemein. D muß in dem betrachteten Raum dv als konstant angesehen werden und bedeutet dabei nichts anderes als die Dosisleistung, wenn das in dem betrachteten Raum eingeschlossene Medium aus Luft unter Normalbedingungen besteht[1]). Ist D nicht als konstant im ganzen Raum anzusehen, so mißt man einen Mittelwert

$$D' = \frac{1}{V}\int D\,dv, \tag{3}$$

wobei V das durch die Oberfläche eingeschlossene Volumen bedeutet. Die Größe $D \cdot V$, welche eine Energie darstellt, wird durch die Ionisierung gemessen. Man könnte D durch Ausmessung des Volumens der Kammer berechnen, doch ist bei der Kleinheit der Kammern diese Bestimmung meist zu ungenau, so daß es besser ist, die Kleinkammer mit Hilfe einer Großkammer zu eichen. Bei der hier benutzten UK. stimmt die Eichung mit der direkten Ausmessung des Kammervolumens gut überein (vgl. S. 668).

b) Faßkammern.

Angenommen seien zunächst homogene Strahlen und eine punktförmige Strahlenquelle. Dann bildet das durch die Blende eintretende Strahlenbündel einen Kegel, dessen Spitze im Brennpunkt der Röhre liegt und dessen Randstrahlen aus der Einheitskugel die Fläche ω herausschneiden (vgl. Abb. 7).

Von dem Brennpunkt werde die Energie E_0 in den Kegel eingestrahlt. Da aber der Ort von E_0 der Messung selbst nicht zugänglich ist, denke man sich zwei Kugeln um den Brennpunkt mit den Radien r_1 und r_2 herumgelegt. Durch die von dem Strahlenkegel auf den Kugelflächen ausgeschnittenen Flächen $q_1 = \omega r_1^2$ und $q_2 = \omega r_2^2$ treten die Energien E_1 und E_2 hindurch. Ist μ der Schwächungskoeffizient der Luft, so gilt

$$\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}_1 e^{-\mu(r_2 - r_1)} \tag{4}$$

und da die Strahlen senkrecht auf die Fläche einfallen, ist $\mathfrak{E} = qJ$, also

$$q_2 J_2 = q_1 J_1 e^{-\mu(r_2 - r_1)}, \tag{5}$$

Um zu dem Ausdruck für die Dosisleistung zu gelangen, wird vorausgesetzt, daß J nur von r, nicht aber von der Richtung des Strahls gegen die Strahlenachse abhängt. Dann ist bei Kugelkoordinaten

$$\operatorname{div} \mathfrak{J} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} Jr^2, \tag{6}$$

und es folgt durch Differentiation der Gleichung (5): $D = -\mu J$. Das Minuszeichen besagt, daß D einer Abnahme der Intensität entspricht; D wird aber positiv gerechnet. Die für zylindrische Bündel geltende Beziehung gilt also auch streng für kegelförmige Bündel, und man erhält die Beziehung

$$D_2 q_2 = D_1 q_1 e^{-\mu(r_2 - r_1)} \tag{7}$$

(vgl. Gleichung (21) des Anhangs für inhomogene Strahlen).

In den Meßkammern sind die senkrecht zu den Strahlen stehenden Flächen keine Kugelflächen, sondern Ebenen, die senkrecht auf der Strahlenachse stehen, so daß die Randstrahlen einen kleinen Winkel mit der Normalen der Ebene bilden. Als Radius ist die Entfernung x der betreffenden Ebene von der Strahlenquelle zu betrachten. Ist der Winkel des Strahlenkegels, also ω, klein genug, so entstehen keine Fehler, da dann der Kosinus des Winkels φ, den der Randstrahl mit der Achse bildet, nahe 1 ist. Im folgenden sind die Grundlagen für die Berechnung des Punktes m gegeben, an dem die Angaben der Kleinkammer und Faßkammer identisch sind [vgl. S. 670, Gleichung (1)].

Berechnung von m. Die für die Berechnung notwendigen Bezeichnungen sind aus Abb. 7 zu ersehen. Ist $\mathfrak{E}_0$ die am Anfang von L eintretende Energie, so ist die in dem schraffierten Raum absorbierte Energie gleich der Differenz zwischen den am Anfang und Ende von L_1 bzw. L_2 eintretenden und austretenden Energien:

$$E = \mathfrak{E}_0\left(1 - e^{-\mu L}\right) = \mu \int_0^L \mathfrak{E} e^{-\mu l}\, dl\,,^{1}) \tag{8}$$

1) Es ist vielleicht nützlich, sich folgende Gegenüberstellung zu vergegenwärtigen: Die Intensität ist bei senkrechter Inzidenz die Flächendichte der pro Sekunde durch das Flächenelement hindurchtretenden Energie, die Dosisleistung ist für Luft normaler Beschaffenheit die Raumdichte der pro Sekunde in einem Raumelement absorbierten Energie.

1) Vgl. die entsprechenden Flächen der Abb. 8, die mit μ multipliziert gleich der absorbierten Energie sind.

wo L die Länge der Meßelektrode ist. Diese Größe ist dem gemessenen Ionisationsstrom proportional. Um die Exponentialfunktion bzw. das Integral fortzuschaffen, wird ein Mittelwert $\mathcal{E}_m$ der Energie, der für eine Entfernung m vom Elektrodenanfang gilt, folgendermaßen definiert (vgl. Abb. 8):

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{L}\int_0^L \mathcal{E}_0 e^{-\mu l}\, dl. \qquad (9)$$

Dann wird durch Einsetzen von Gleichung (9) in (8)

$$E = \mu L \mathcal{E}_m. \qquad (10)$$

Da andererseits $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_0 e^{-\mu m}$ ist, so ist die Entfernung m, für die $\mathcal{E}_m$ gilt, gegeben durch

$$\boxed{e^{-\mu m} = \frac{1 - e^{-\mu L}}{\mu L}}. \qquad (11)$$

Diese Beziehung gilt für homogene Strahlen streng. Für kleine Werte von μL ist nach Gleichung (11) in erster Annäherung

$$m = \frac{L}{2}, \qquad (12)$$

d. h. der Bezugspunkt liegt in erster Annäherung in der Mitte der Elektrode [vgl. Gaertner (1) und (2), l. c.]. Für größere Werte von μL wird m kleiner, d. h. der Endpunkt von m rückt näher an den Elektrodenanfang, wie später bei der genaueren Berechnung gezeigt wird. In der Entfernung m gilt $\mathcal{E}_m = q_m J_m$, also wird nach Gleichung (10)

$$E = \mu J_m \cdot (L \cdot q_m). \qquad (13)$$

Setzt man für das Meßvolumen $V_m = q_m L$ und dividiert man die absorbierte Energie E durch dieses Volumen, so wird $E = D_m V_m$ oder wenn $F_m = \frac{E}{V_m}$ gesetzt wird,

$$= F_m = \mu J_m = D_m. \qquad (14)$$

Man erhält also durch die Messung mit der Faßkammer die Dosisleistung am Punkte m. Die Lösung der Gleichung (11) erfolgt bequem[1]) durch Einführung der kleinen Größe α, indem man setzt:

$$m = \frac{L}{2}(1 + \alpha), \qquad (15)$$

wo α im allgemeinen ein kleiner Wert ist. Für α ergibt sich dann, wenn noch zur Abkürzung $z = \mu \cdot \frac{L}{2}$ gesetzt wird und $\mathfrak{Sin}$ den hyperbolischen Sinus bedeutet, nach Gleichung (11) und (15):

$$\alpha = \frac{1}{z} \cdot \ln \frac{\mathfrak{Sin}\, z}{z}. \qquad (16)$$

Die Abhängigkeit des Wertes α von z für den ganzen Verlauf von z zeigt Abb. 18.

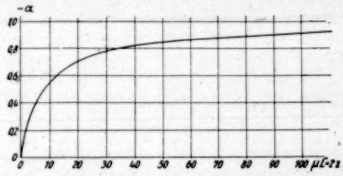


Abb. 18. Abhängigkeit des Korrektionsgliedes α von μL (für $\mu L = \infty$ wird $\alpha = -1$).

Für sehr große $\mu \cdot L$ gilt angenähert $\mu \cdot m = \ln(\mu \cdot L)$ [Gleichung (11)]. Für kleine Werte $\mu \cdot L$, und zwar für $\mu \cdot L < 2$, kann man den ln und den $\mathfrak{Sin}$ in eine Reihe entwickeln und erhält dann $\alpha = -\frac{z}{3!}$, also in zweiter Annäherung:

$$m = \frac{L}{2}\left(1 - \frac{\mu L}{12}\right)^{1}). \qquad (17)$$

Alle bisherigen Betrachtungen gelten für monochromatische Strahlen, und es bleibt zu untersuchen, wie weit obige Ausdrücke bei heterogener Strahlung geändert werden, mit der man es in der Praxis durchweg zu tun hat. Hierbei ist auch die Änderung des Schwächungskoeffizienten infolge der Absorption zu berücksichtigen.

Inhomogene Strahlung. Bei inhomogener Strahlung ist das Verhältnis der Dosisleistungen vor und hinter einem Filter, d. h. auch vor und hinter einer Luftstrecke nicht mehr proportional dem Intensitätsverhältnis. Der durch die Gleichung $D = \mu J$ definierte Wert des Schwächungskoeffizienten μ stellt einen Mittelwert dar, der gegeben ist durch die Gleichung

$$\mu = \frac{\int \mu_\lambda I_\lambda d\lambda}{\int I_\lambda d\lambda}, \qquad (18)$$

wo $J = \int_0^\lambda I_\lambda d\lambda$ die Intensität des Strahlengemisches bedeutet und μ_λ den für die jeweilige Wellenlänge gültigen Absorptionskoeffizienten der Luft bezeichnet. Dieser durch Gleichung (18) definierte Mittelwert μ hängt nicht von λ, sondern von der Wegstrecke ab, die das Strahlengemisch durchläuft. Es ist der gleiche Wert, der

1) Die Berechnung nach Gleichung (11) würde zu ungenau werden.

1) In dritter Annäherung lautet die Gleichung

$$m = \frac{L}{2}\left(1 - \frac{\mu L}{12} + \frac{(\mu L)^3}{360} \cdots\right).$$

Für die in dieser Mitteilung vorkommenden Fälle genügt jedoch Gleichung (17).

aus der ganz allgemein gültigen Formel $D = \operatorname{div} \mathfrak{F}$ folgt, was hier nicht näher ausgeführt wird.

Grundsätzlich muß daher bei allen Ausdrücken für inhomogene Strahlen in dem Exponent der e-Funktion das Integral gesetzt werden, so daß die Gleichungen nunmehr lauten:

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 \cdot e^{-\int_0^{l_2-l_1} \mu\, dl}, \tag{19}$$

$$J_2 q_2 = J_1 q_1 \cdot e^{-\int_0^{l_2-l_1} \mu\, dl}, \tag{20}$$

$$D_2 q_2 = D_1 q_1 \cdot e^{-\int_0^{l_2-l_1} \mu\, dl}. \tag{21}$$

Bezugspunkt der Faßkammer bei inhomogenen Strahlen. Wendet man diese Betrachtungen auf die Faßkammer an, so lautet die Gleichung für die in der Faßkammer absorbierte Energie folgendermaßen:

$$E = \mathcal{E}_0 \left(1 - e^{-\int_0^{L} \mu\, dl}\right) \tag{22}$$

wo μ von l abhängt [vgl. Gleichung (8) des Anhangs]. Man kann analog wie bei der homogenen Strahlung setzen:

$$E = \mu_m L \mathcal{E}_m \quad \text{oder} \quad \frac{E}{V_m} = \mu_m J_m. \tag{23}$$

Hier bedeutet μ_m den Schwächungskoeffizienten am Endpunkte von m, d. h. in der Nähe der Mitte der Meßelektrode; durch Gleichsetzen beider Ausdrücke wird

$$\mu_m L \mathcal{E}_m = \mathcal{E}_0 \left(1 - e^{-\int_0^{L} \mu\, dl}\right). \tag{24}$$

Andererseits ist zu setzen

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_0 e^{-\int_0^{m} \mu\, dl},$$

so daß sich ergibt

$$\frac{e^{-\int_0^{m} \mu\, dl} - e^{-\int_0^{L} \mu\, dl}}{\mu_m L} = \frac{1 - e^{-\int_0^{L} \mu\, dl}}{\mu_m L}. \tag{25}$$

Die Gleichung für m ist also

$$\int_0^{m} \mu\, dl = -\ln\left(\frac{1 + e^{-\int_0^{L} \mu\, dl}}{\mu_m L}\right) \tag{26}$$

[vgl. die Formel für homogene Strahlen, Gleichung (11) des Anhangs].

Zur Berechnung ist diese Formel aber wenig geeignet, und es ist zweckmäßig, für die Integralwerte Mittelwerte μ_m und μ' einzuführen, die folgendermaßen definiert sind, wobei sich μ_m nur sehr wenig von dem in Gleichung (23) und (24) stehenden Wert μ_m unterscheidet und deshalb diesem gleichgesetzt wird.

$$\int_0^{L} \mu\, dl = \mu_m L \tag{27}$$

und

$$\int_0^{m} \mu\, dl = \mu' m. \tag{28}$$

Da μ nach einer e-Funktion verläuft, gelten μ_m und μ' sehr angenähert für die Mitten der durch die Grenzen des Integrals festgelegten Strecken, d. h. μ_m gilt also für die Mitte der Meßelektrode $\left(\frac{L}{2}\right)$, μ' für die Viertellänge der Meßelektrode $\left(\frac{L}{4}\right)$. Die auf diese Weise umgeformte Gleichung lautet dann

$$\mu' m = -\ln \frac{1 - e^{-\mu_m L}}{\mu_m L}. \tag{29}$$

Die rechte Seite dieser Formel hat identisch dieselbe Form wie die Gleichung (11) für homogene Strahlen, während auf der linken Seite der etwas größere Schwächungskoeffizient μ' steht. Man kann nun bei der Berechnung von m nach Gleichung (29) so verfahren, daß man zunächst auch auf der linken Seite μ_m einsetzt und mit diesem Wert die Korrekturen $\frac{\mu_m L}{12}$ berechnet. Der so berechnete Wert von m sei mit m_0 bezeichnet (vgl. S. 674, Tabelle IX und Tabelle X). Vergrößert man sodann auf der linken Seite der Gleichung den Schwächungskoeffizienten von μ_m auf den Wert μ', so muß dabei, da die rechte Seite der Gleichung konstant bleibt, auch die linke Seite konstant bleiben. Da dann also $\mu_m m_0 = \mu' m$ ist, folgt für m

$$m = \frac{L}{2}\left(1 - \frac{\mu_m L}{12}\right)\frac{\mu_m}{\mu'}, \tag{30}$$

wo μ_m und μ' den experimentellen Kurven für μ zu entnehmen oder genauer aus den Gleichungen (8) und (9)[1]) zu berechnen sind. Der Faktor $\frac{\mu_m}{\mu'}$ ist für die hier vorkommenden Fälle wenig von 1 verschieden (vgl. S. 670, 674 und Abb. 11). Auf diese Weise kann man also auch für inhomogene Strahlen den Endpunkt von m streng bestimmen, d. h. also auch in solchen Fällen, in denen innerhalb der Kammer noch eine erhebliche Absorption stattfindet, durch die μ geändert wird.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Ausführung der Versuchsapparatur und Hilfe bei

1) Ist μ_m der Kurve entnommen, so kann man den etwas größeren Wert $\mu' = \mu_m + d\mu$ setzen, also

$$\frac{\mu_m}{\mu'} = \frac{1}{1 + \frac{d\mu}{\mu_m}}.$$

Für $d\mu$ ergibt sich aus Gleichung (8)

$$\frac{d\mu}{\mu_m} = -\gamma \mu_\infty \left(1 - \frac{\mu_\infty}{\mu_m}\right) dl.$$

Die Werte μ_∞ und γ sind für die drei Spannungen auf S. 671 unterhalb Gleichung (8) angegeben.

den Messungen von dem technischen Sekretär Herrn Emil Müller aufs beste gefördert.

11. Zusammenfassung.

Die Eichung einer Kleinkammer, wie sie der Röntgenologe in der Praxis verwendet, mit der Standard-Faßkammer geschieht bei harten Röntgenstrahlen, bei denen die Strahlenschwächung innerhalb der Faßkammer vernachlässigt werden kann, in der Weise, daß die Kleinkammer an den Ort der Eintrittsblende der Faßkammer gesetzt wird. Auf diese Weise fällt eine Umrechnung nach dem quadratischen Abstandsgesetz zwischen der Angabe der Faßkammer und der Kleinkammer fort. Bei den überweichen Strahlen zwischen 6 und etwa 15 kV Erregungsspannung findet jedoch außer einer erheblichen Strahlenschwächung auch eine Veränderung des Luftschwächungskoeffizienten innerhalb der Faßkammer statt. Dies hat zur Folge, daß, wenn man auch hier die Blende als Meßort beibehalten würde, die Faßkammer um einen Faktor zu wenig anzeigen würde, der bei der weichsten hier behandelten Strahlung etwa 6 beträgt. Eine Berechnung dieses Faktors würde zu umständlich und zu ungenau werden, so daß ein anderer Weg eingeschlagen wird. Es wird gezeigt, daß es einen Punkt m auf der Meßelektrode der Faßkammer gibt, an dessen Stelle die Kleinkammer dieselben Angaben zeigt wie die Faßkammer, wenn als Meßvolumen der Faßkammer das Produkt aus der Länge der Meßelektrode L und dem Querschnitt des Strahlenbündels q_m an dieser Stelle eingesetzt wird. Die Ableitung dieser Beziehung sowie der Formel für die Berechnung des Punktes m wird in einem Anhang gegeben. Wird m als Strecke von der Blende der Faßkammer angerechnet, so ergibt sich aus den Grundgleichungen für die in dem Meßvolumen absorbierte Röntgenstrahlung mit dem Luftschwächungskoeffizienten μ für m die Beziehung

$$e^{-\mu m} = \frac{1 - e^{-\mu L}}{\mu L}.$$

Ist $\mu \cdot L$ kleiner als 2, so liegt m sehr nahe der Mitte der Meßelektrode, so daß gesetzt werden kann: $m = \frac{L}{2}(1 + \alpha)$, wo $\alpha \ll 1$ ist, und es ergibt sich in zweiter Annäherung

$$m = \frac{L}{2}\left(1 - \frac{\mu L}{12} \cdots\right).$$

Außerdem wird eine Formel angegeben, die auch die Inhomogenität der Strahlung berücksichtigt. Für die Messungen wurde eine kleinere und eine größere Faßkammer sowie eine Kleinkammer (Universalkammer, UK.) verwendet. Die Kleinkammer, die bei harten Strahlen mit beiden Faßkammern geeicht wurde, zeigte auch in ihrem aus dem Kammervolumen berechneten Wert mit diesen vorzügliche Übereinstimmung. Zur Auswertung der Vergleichsmessungen der drei Kammern bei überweichen Röntgenstrahlen mußten die Luftschwächungskoeffizienten μ ermittelt werden. Dazu wurden die Ergebnisse von Hase und Küstner verwendet, die zeigten, daß sich die Schwächungskoeffizienten von Luft und Zellophan im Grenzstrahlgebiet wie auch bei harten Strahlen fast genau wie 1000 : 1 verhalten. Im Zusammenhang damit wird gezeigt, daß ein solches festes Verhältnis bei überweichen Strahlen auch für andere Stoffe wie z. B. Wasser, Kohle und Aluminium besteht. Für all diese Stoffe läßt sich im Grenzstrahlgebiet eine gemeinsame Schwächungskurve aufstellen, die sämtliche darauf bezüglichen Messungen in sich vereinigt. Mit Hilfe der durch Zellophan gemessenen Luftschwächungskoeffizienten wurde der Punkt m für beide Faßkammern berechnet und das Ergebnis mit den Meßresultaten verglichen. Die Diskussion der Meßergebnisse zeigt, daß die drei untersuchten Kammern auch bei überweichen Strahlen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Bei der kleinen Faßkammer kann $m = \frac{L}{2}$ gesetzt werden, während bei der großen Faßkammer außer der Strahlenschwächung in der zweiten Annäherung auch die Inhomogenität der Strahlung berücksichtigt werden muß, was durch Einführung von Mittelwerten an Stelle der Integrale rechnerisch möglich ist. Die noch bestehenden Abweichungen werden dadurch erklärt, daß der Brennfleck der Röhre 2–3 mm vor der Mitte des Röhrendurchmessers lag. Die genaue Größe des Fokusabstandes wurde mittels einer Doppellochkamera-Aufnahme bestimmt. Die Messungen ergaben weiterhin, daß die verwendete Kleinkammer bei Berücksichtigung der Absorption ihres $^1/_{100}$ mm starken Eintrittsfensters auch bei überweichen Strahlen völlig wellenlängenunabhängig ist. Die Arbeit hat gezeigt, daß die Faßkammer als Standardkammer auch für die Dosierung der überweichen Röntgenstrahlen mit großer Genauigkeit verwendet werden kann. (Vgl. Gemeinsame Richtlinien der Nationalen Labor. für die Eichung von Röntgen-Dosismessern. I. B. Fortschr. a. d. Geb. d. Rö. Str. **49**, 533, 1934 u. Strahlenther. **50**, 364, 1934.) Die praktische Dosimetrie des Röntgenologen wird auch hier zweckmäßig mit der in Röntgen geeichten Kleinkammer ausgeführt.

12. Literaturverzeichnis.

1) H. Behnken (1), Strahlenther. **26**, 79, 1927 (Absolutbestimmung des Röntgen in der PTR.).
2) H. Behnken (2), Strahlenther. **50**, 476, 1934 (Der Dosisbegriff).

3) H. Behnken u. R. Jaeger, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 563, 1926 (Die Deutsche Einheit der Röntgenstrahlendosis).
4) F. Bödecker u. R. du Mesnil de Rochemont, Strahlenther. **41**, 296, 1931 (Standardisierung der Bestrahlungsbedingungen in der Hauttherapie).
5) Heinz Berger, Strahlenther. **43**, 193, 1932 (Fehlerquellen bei Grenzstrahlmessungen. Antwort von S. Strauß u. H. Th. Meyer, Strahlenther. **43**, 196, 1932).
6) H. Fricke u. O. Glasser, Fortschr. a. d. Gebiet d. Röntgenstr. **33**, 239, 1925 (Theoret. u. exper. Untersuchung der kleinen Ionisationskammer).
7) Herbert Fuß und J. Konrad, Strahlenther. **41**, 726, 1931 (Zur Bestimmung der Strahlenhärte bei Grenzstrahlmessungen).
8) O. Gaertner, Strahlenther. **22**, 379, 1926, und **45**, 590, 1932 (Eine einfache Methode zur Berücksichtigung der Luftabsorption innerhalb der Meßkammer bei der iontometrischen Messung von sogenannten Grenzstrahlen. Die Brauchbarkeit der R-Einheit in diesem Gebiet).
9) O. Gfrörer u. H. Berger, Strahlenther. **40**, 193, 1931 (Strahlenhärte bei Grenzstrahlbehandlung. Hinweise auf Schwankungen der HWS.).
10) O. Gfrörer u. H. Berger, Strahlenther. **40**, 590, 1931 (Bestimmung der HWS. von Grenzstrahlen mit Zellon).
11) Otto Glasser in G. Bucky, Grenzstrahltherapie, S. 21 (Hirzel, 1928) (Grundlagen der Grenzstrahltherapie).
12) Herrmann Hase u. Fritz Roeder, Strahlenther. **46**, 171, 1933 (Beziehung zwischen der HWS. in *Al*, Zellon und Gewebe für Strahlungen der Hauttherapie und Diagnostik).
13) H. Hase u. H. Küstner, Strahlenther. **30**, 86 u. 112, 1928 (Die Dosismessung nach R-Einheiten mit dem Eichstandgerät im Härtebereich der Hauttherapie und Diagnostik).
14) H. Holthusen u. Braun, Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung (Thieme, 1933).
15) R. Jaeger (1), Zeitschr. f. Phys. **52**, 627, 1928 (Urankompensator).
16) R. Jaeger (2), Physik. Zeitschr. **35**, 184, 1934 (Blendenlose Universalkammer).
17) R. Jaeger (3), Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 39, 1934 (Grundbegr. d. Röntgenmeßtechnik).
18) Krönig u. Friedrich, Physikal. u. biolog. Grundlage der Strahlentherapie (Urban & Schwarzenberg, 1918).
19) H. Küstner, Strahlenther. **27**, 124, 1928 (I. Die Dosierung der Buckyschen Grenzstrahlen nach R-Einheiten mit dem Eichstandgerät). II.: Strahlenther. **30**, 334, 1928.
20) B. Rajewsky u. Gabriel, Strahlenther. **30**, 308, 1928 (Untersuchungen an Grenzstrahlen).
21) A. Rogozinski, Sur de dosage des rayons X de grande longeur d'onde, Bull. et memoires de la soc. de radiol. medicale de France, Juillet, 1932.
22) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, II Aufl. 1931, Tab. 227, S. 469.
23) L. S. Taylor, Bur. of Stand., Research Paper Nr. 505, Vol. 9, Dezember 1932.
24) E. Wilhelmy, Strahlenther. **44**, 161, 1932 (Über physikalische und biologische Messungen mit weichen Röntgenstrahlen, Beiträge zur physikalischen Dosimetrie).

(Eingegangen 31. Juli 1934.)

Eine empfindliche Auftriebsmethode zur Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten insbesondere von Wasser.

Von Helmut Moser.

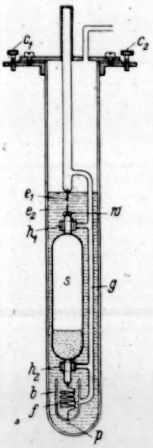
Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Seit der Entdeckung des schweren Wassers durch Washburn und Urey sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Wasserisotope benutzt worden. Die Mehrzahl dieser Methoden beruht auf einer Dichtemessung. Während Washburn und Smith[1]) hierzu ein Pyknometer verwenden, sind von anderer Seite verschiedene Auftriebsmethoden vorgeschlagen und angewendet worden[2]). Da es oft erwünscht ist, Dichteänderungen von 10^{-6} und weniger noch nachzuweisen, führen die pyknometrischen Methoden wegen der veränderlichen Feuchtigkeit auf der Oberfläche des Pyknometers und wegen der nicht unerheblichen Anforderungen, die an eine präzise Wägung gestellt werden, nur unter besonderen Schwierigkeiten zum Ziel. Die Auftriebsmethode nach Art der Mohrschen Waage ist zwar frei von diesen Schwierigkeiten, doch fällt hier der veränderliche Einfluß der Oberflächenspannungskräfte am Aufhängedraht störend ins Gewicht[3]). Es sind deshalb mehrere Methoden beschrieben worden, bei denen ein in die Flüssigkeit vollständig untergetauchter Körper durch geeignete Maßnahmen (z. B. Auflegen von Gewichten, Temperaturänderung, Druckänderung, Einwirkung magnetischer Kräfte) in den Schwebezustand gebracht wird. Für ein rasches und zuverlässiges Arbeiten dieser Methoden ist es erforderlich, daß der Schwimmkörper bei der Messung eine stabile Gleichgewichtslage einnimmt und nicht mit dem ihn umgebenden Flüssigkeitsbehälter in Berührung kommt. Beides wird bei der folgenden Methode in einfacher Weise durch eine in die Flüssigkeit untergetauchte Platin-Iridiumfeder erreicht.

Der Schwimmer s aus Jenaer Glas 59^{III} von etwa 30 cm³ Wasserverdrängung ist an seinen beiden Enden von zwei ringförmigen Haltern h_1 und h_2 aus Glas umgeben, die an den Glasstab g angeschmolzen sind und für den Schwimmer nur so viel Spielraum lassen, daß er sich höchstens um 3 mm nach jeder Richtung bewegen kann.

1) E. W. Washburn u. R. E. Smith, Bur. of Stand. Journ. of Res. **12**, 305, 1934.
2) E. S. Gilfillan u. M. Polanyi, Zeitschr. f. phys. Chem. **166**, (A), 254, 1933. — E. Smith-Gilfillan jr. Journ. Am. Chem. Soc. **56**, 406, 1934 verweist besonders auf die Methoden von T. W. Richards u. I. W. Shipley, ebenda **34**, 599, 1912. — A. B. Lamb u. R. E. Lee, ebenda **35**, 1666, 1913.
3) Über eine Methode zur weitgehenden Ausschaltung dieses Oberflächenspannungseffektes s. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 184, 1895.

Durch diese als Arretierung wirkende Haltevorrichtung wird eine Überlastung der Platin-Iridiumfeder f vermieden. Letztere besteht auf 0,05 mm starkem Draht und hat eine Empfindlichkeit von etwa 1 mm pro mg Belastung. Sie ist von einem Glasbecher b von etwa 4 cm³ Inhalt umgeben, der dauernd mit der Flüssigkeit gefüllt bleibt und verhindert, daß die Feder beim Herausnehmen der an dem Glasstab g befestigten Apparatur aus der Flüssigkeit beim Durchtritt durch deren Oberfläche verbogen wird. Die Feder f ist in der tiefsten Lage des Schwimmers mit einer Zugkraft von 5 bis 10 mg gespannt, so daß sich der Schwimmer stets senkrecht über den Befestigungspunkt p der Feder einstellt. Vermittels der Stellschrauben c_1 und c_2 lassen sich dann die beiden Platinspitzen e_1 und e_2 leicht übereinander bringen.



Zur Messung wird eine Flüssigkeitsmenge von etwa 140 cm³ benötigt. Die in dem Glasbecher b von dem vorhergehenden Versuch zurückgebliebene Flüssigkeit muß demnach nur dann durch Nachspülen erneuert werden, wenn die Dichteänderung genauer als auf 3 Proz. ihres Betrages bestimmt werden soll. Die ganze Anordnung wird in einen guten Thermostaten eingesetzt, nachdem der Schwimmer zuvor durch Auflegen von Platinringgewichten w so abgeglichen ist, daß er in Wasser von Zimmertemperatur frei schwebt. Nach erfolgtem Temperaturausgleich wird der Spitzenabstand d (mm) sowie die Temperatur t des Wassers beobachtet und mit Hilfe der empirisch bestimmten Abhängigkeit beider Größen voneinander (im vorliegenden Falle entsprach 1 mm 0,149°) auf die Temperatur t_0 beim Spitzenabstand Null reduziert.

Prüfung der Reproduzierbarkeit der Methode an Kahlbaumschem Leitfähigkeitswasser.

(Δ = Abweichung vom Mittelwert in 10^{-3} Grad.)

$t°$ C	d mm	$t_0°$ C	Δ	Bemerkungen
24,820	$0{,}68_5$	24,718	− 1	
24,815	$0{,}65_0$	24,718	− 1	
24,750	$0{,}19_5$	24,721	+ 2	veränderter Spitzenabstand.
24,740	$0{,}15_5$	24,717	− 2	
24,745	$0{,}17_0$	24,720	+ 1	
24,750	$0{,}18_5$	24,722	+ 3	Schwimmer herausgenommen und wieder eingesetzt.
24,742	$0{,}16_0$	24,718	− 1	
24,769	$0{,}34_5$	24,718	± 1	am folgenden Tage beobachtet.

Mittel: 24,719

Der mittleren Temperaturschwankung von $\pm 0{,}0015°$ entspricht bei 25° eine Dichteänderung des Wassers von $\pm 4 \cdot 10^{-7}$. Der Dichteunterschied zweier verschiedener Wassersorten ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden t_0-Werte mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten der Dichte des Wassers aus zwei Einzelmessungen auf etwa $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ genau. Eine Vergrößerung der Meßgenauigkeit durch Verwendung eines noch besseren Thermostaten und einer empfindlicheren Feder war zum Zweck der nachfolgenden Untersuchungen nicht beabsichtigt, erscheint aber durchaus möglich. Auch dürfte eine Ausbildung der Methode für noch kleinere Flüssigkeitsmengen keine besonderen Schwierigkeiten bereiten.

Die Methode ist seit etwa einem Jahr in der Reichsanstalt in Gebrauch und hat sich besonders durch ihr verhältnismäßig rasches und zuverlässiges Arbeiten bewährt. Sie diente zunächst hauptsächlich zur Feststellung der Anreicherung des schweren Wasserisotopes durch Elektrolyse. Außerdem wurde auch Wasser verschiedener Herkunft untersucht, z. B. Wasser der Heidelberger Thermalquelle, durch Verbrennung von Leuchtgas oder Anthrazitkohle gewonnenes und durch Ausfrieren im Verhältnis $^1/_{10}$ hergestelltes Wasser, ohne daß sich in diesen Fällen nach sorgfältiger Reinigung merkliche Dichteunterschiede ergeben hätten.

Zusammenfassung.

Es wird eine zuverlässige und verhältnismäßig rasch arbeitende Auftriebsmethode beschrieben, die Dichteänderungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 6 \cdot 10^{-7}$ zu messen gestattet.

(Eingegangen 9. August 1934.)

Anomale Absorption und Dispersion von Primär-Alkoholen im Ultra-Kurzwellengebiet.

Von Kurt Krause[1]).

Inhaltsverzeichnis.

Problemstellung.
Vorversuche.
Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen.
Fehlerquellen.
Versuchsanordnung für die Dispersionsmessungen.
Fehlerquellen.
Ergebnisse der Absorptionsmessungen.
Reine Alkohole.
Ätherische Öle.
Mischungen.
Ergebnisse der Dispersionsmessungen.
Schlußbetrachtung.
Zusammenfassung.

Problemstellung.

Trotzdem zahlreiche Arbeiten über das Gebiet der anomalen Dispersion und Absorption vorliegen, sind experimentelle Messungen nur selten bis in das Gebiet der ultrakurzen Wellen ausgedehnt worden (Lit. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). Außerdem sind der Verlauf der Dispersion und Absorption der Dipolsubstanz fast durchweg in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstant gehaltener Wellenlänge bestimmt worden. Ebenso wichtig für die Theorie sind aber auch Messungen bei veränderlicher Frequenz und konstanter Temperatur (8, 9), wie sie von Beck (10) und Haase (11) bereits durchgeführt worden sind. Letztgenannter untersuchte primäre Alkohole der homologen Alkoholreihe im Ultra-Kurzwellengebiet bis zu 3,50 m herab, wobei er sich auf Absorptionsmessungen beschränkte.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen von Haase in der homologen Alkoholreihe auf kürzere Wellen ausgedehnt werden, gleichzeitig aber auch die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Alkoholen, also deren anomale Dispersion, gemessen werden. Außerdem sollen Lösungen von Alkoholen in dipolfreien Flüssigkeiten untersucht werden, deren Zähigkeiten entweder gleich oder größer als die des gelösten Alkohols gewählt werden.

Vorversuche.

Zunächst wurde die Absorption von Alkoholen mit der kalorimetrischen Apparatur von Haase (l. c.) gemessen, deren zylinderförmiges Dewargefäß 95 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit aufnahm. Der Meßkreis, dessen zylindrischer Kondensator in das Dewargefäß eingesetzt war, wurde von einem von Haase näher beschriebenen 200-Watt-Sender gespeist. Es zeigte sich aber bald, daß der Sender bereits bei Wellenlängen, die unter 3,50 m lagen, nicht genügend Leistung hergab, um in der Flüssigkeit einen für die Messung ausreichenden Wärmeeffekt hervorzubringen.

Für die kürzeren Wellenlängen mußte der Meßkreis der Apparatur umgebaut werden, und zwar wurde der Kondensator so weit verkleinert, daß er nur etwa ein Drittel der Flüssigkeitsmenge des von Haase benutzten faßte. Etwa 60 cm³ blieben also von der Hochfrequenzerwärmung unberührt, wurden aber durch Wärmeleitung innerhalb des Flüssigkeitsvolumens mit erwärmt. Am Ende einer Messung hatte die Flüssigkeit eine Mischtemperatur angenommen, die der zugeführten Hochfrequenzenergie keineswegs entsprach. Mehrere aufgenommene Meßreihen des Alkohols zeigten daher nur eine ungenügende Reproduzierbarkeit. Durch eine zu enge Kopplung des Meßkreises mit dem Sender, die bei sehr kurzen Wellen aus Energiegründen notwendig wurde, war vielfach ein Aufleuchten des von den Doppelwandungen eingeschlossenen luftverdünnten Raumes bedingt. Die Folge einer solchen Gasentladung war eine zusätzliche Erwärmung der Meßflüssigkeit. Als Anzeigeinstrument wurde ein Quecksilberthermometer verwendet, das infolge seiner Trägheit zur Vergrößerung des Gesamtmeßfehlers beitrug. Für die Absorptionsmessungen mußte deshalb eine von jenen Fehlern freie Meßmethode gesucht werden.

Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen.

Naheliegend wäre es gewesen, das Kalorimetergefäß von Haase entsprechend kleiner zu wählen und das Thermometer durch ein Thermoelement zu ersetzen. Daß aber dem Differentialkalorimeter der Vorzug zu geben ist, zeigt Beck (l. c.) in seiner Arbeit. Die Bestimmung des Wasserwertes der Kalorimeterteile und der spezifischen Wärme der zu untersuchenden Dipolsubstanz fallen hierbei fort. Während er Temperaturgleichheit von zwei in Kompensationsschaltung verwendeten Thermoelementen anzeigen läßt, wird bei der vorliegenden Apparatur davon abgesehen und statt dessen ein in einer Kapillare verschiebbarer Flüssigkeitstropfen zur Feststellung der Temperaturgleichheit benutzt. Bei sehr kurzen Wellen ($\lambda < 5$ m) werden im Thermoelementenkreis Ströme induziert, die eine zusätzliche Hochfrequenzerwärmung vortäuschen und dadurch einen nicht zu vernachlässigenden Meßfehler bedingen. Dieser neue Nullpunktanzeiger hat zumindest dieselbe Empfindlichkeit wie die beiden gegeneinandergeschalteten Thermoelemente, die unter Umständen

1) Jenaer Dissertation.

noch gesteigert werden kann. Eine Kompensation der durch den Hochfrequenzeinfluß hervorgerufenen Thermokraft, wie sie Beck anwenden mußte, fällt hier weg. Der Hauptvorteil dieser neuen Methode ist der, daß kleine Hochfrequenzenergien zur Speisung des Meßkreises genügen. Sie zeigt ihre Überlegenheit gegenüber der Haaseschen sowie auch der Beckschen Anordnung vor allem bei Messungen von 3 m abwärts, da für dieses Wellengebiet Sender großer Leistungen nicht existieren.

Fig. 1.

In Fig. 1 ist die prinzipielle Anordnung der Meßmethode dargestellt. Der zu untersuchenden Flüssigkeit im linken Glasgefäß wird eine unbekannte Wärmemenge zugeführt. Im rechten gleichgebauten Gefäß läßt man in bekannter Weise durch einen regelbaren Gleichstrom, dessen Stromstärke und Spannung gemessen werden, eine Wärmemenge entwickeln, die der im linken Gefäß gleich ist. Dieser Zustand ist eingetreten, wenn der Flüssigkeitstropfen in der Glaskapillare keine Lageveränderung zeigt.

Die von den Doppelwandungen beider Glasgefäße eingeschlossenen Lufträume sind durch eine Glaskapillare, in deren Mitte sich ein Flüssigkeitstropfen befindet, luftdicht nach außen abgeschlossen. Der in der Kapillare eingeschlossene Flüssigkeitstropfen, dessen Verschiebung mittels eines Ablesemikroskops verfolgt wird, dient somit als Nullpunktindikator der kalorimetrischen Differentialmethode.

Beide durch den Tropfen voneinander getrennten Lufträume können mit dem Außenraum mittels der Hähne H_1 und H_2 (Fig. 1) verbunden werden. Diese Maßnahme ist beim Einsetzen der Kapillare mit dem Flüssigkeitstropfen notwendig, da hierbei plötzlich auftretende Druckunterschiede nicht zu vermeiden sind, die aber genügen, den Tropfen von 2 bis 3 mm Länge aus der Kapillare zu treiben.

Ein Zylinderkondensator bildet mit einem veränderlichen Metallbügel als Selbstinduktion den auf den Sender abstimmbaren Meßkreis. In die Mitte des Metallbügels ist ein Thermoelement eingesetzt worden. Die Halterung des Zylinderkondensators, dessen Kapazität nach dem Schwebungsverfahren zu ungefähr 2 cm bestimmt wurde, ist notwendig, um seinen Kapazitätswert unverändert zu erhalten. In dem inneren Zylinder des Kondensators bewegt sich ein kleiner Glasrührer von Korkzieherform, der für gleichmäßige Durchwärmung der Meßflüssigkeit sorgt. Da auch feste Körper, wie z. B. Gläser, je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger starke Absorption (12) im ultrakurzen Kondensatorfeld aufweisen, ist der Glasrührer außerhalb des Zylinderkondensators angeordnet worden.

Der Strom des Thermoelementes im Meßkreis wird mit einem Weston-Galvanometer von einer Empfindlichkeit 5×10^{-7} pro Skalenteil gemessen. Eine Panzerung der Galvanometerzuleitungen ist notwendig, um die Induktion von Strömen im Thermoelementenkreis zu verhindern. Aber auch das Thermoelement selbst mußte gepanzert und außerdem in Watte eingebettet werden zum Schutz gegen Luftzug. Kurz hinter der Lötstelle sind zwei Drosseln in die Zuführungen zum Fernhalten des Hochfrequenzstromes vom Instrument eingesetzt. Das Eisen-Konstantan-Thermoelement hat einen Drahtdurchmesser von 0,025 mm. Seine Eichung erfolgt mit Wechselstrom, wodurch eine Fälschung der Eichwerte durch den bei Gleichstrom auftretenden Peltier-Effekt vermieden wird. Die Herstellung des Thermoelementes erfolgte nach den von Schwarz (13) gemachten Angaben. Es ist der Durchmesser des Drahtes so bemessen, daß die Erwärmungen, durch niederfrequenten und hochfrequenten Wechselstrom hervorgerufen, gleich sind.

Als Hochfrequenzenergiequelle wird ein Sender in bekannter Ultra-Kurzwellen-Senderschaltung mit einem Rohr der Type RE 304 verwendet. Den Heizstrom liefert ein Akkumulator von großer Kapazität, um die Heizverhältnisse des Senders möglichst konstant zu halten. Die Netzspannung (220 Volt) wird dem Sender über ein Netzanschlußgerät als Anodenspannung zugeführt. Diese beiden Maßnahmen sind hinreichend, um die Frequenz und Leistung des Senders konstant zu halten. Sein Schwingbereich erstreckt sich von 2 bis 6 m, die erzielte Hochfrequenzleistung beträgt ungefähr $^1/_2$ Watt. Sie ist ausreichend, um durch induktive Übertragung vom Generatorkreis auf den Meßkreis einen meßbaren Absorptionseffekt in Dipolflüssigkeiten hervorzurufen.

Die Strom- und Spannungsmessung im Heizkreis liefert die Gleichstromleistung. Direkt an den Zuführungen der Heizspirale wird die Spannung gemessen, damit nicht der Spannungsabfall der Zuleitungen in die Messung mit eingeht. Der Eigenverbrauch des Voltmeters wird vom Gesamtwert der Gleichstromleistung abgezogen. Die

Glasgefäße sind zwecks Wärmeisolation in Korkmehl eingebettet. Eine weitgehende Zerlegbarkeit der Apparatur ermöglicht ein leichtes Reinigen. Das Grundbrett der gesamten Meßapparatur ruht auf drei Fußschrauben, mit deren Hilfe die Kapillare genau waagrecht eingestellt wird, denn nur in horizontaler Lage der Kapillare kann der Flüssigkeitstropfen eine Nullage einnehmen.

Fehlerquellen.

Bei vollkommen symmetrischen Aufbau des Differentialkalorimeters eliminieren sich die Wasserwerte von Metallzylindern, Glasrührern und Glasgefäßen. Notwendig ist es, daß die Kalorimetergefäße stets mit der gleichen Menge Flüssigkeit beschickt werden. Durch Verwendung von auf Ausfluß geeichten Pipetten (5 cm^3) wird diese Bedingung hinreichend erfüllt. Um eine durch den Bau der Apparatur nicht zu vermeidende Unsymmetrie auszuschalten, werden jeweils zwei Meßreihen mit vertauschten Gefäßen aufgenommen und deren Ergebnisse gemittelt. Durch besondere Sorgfalt bei der mechanischen Ausführung der in sehr kleinen Dimensionen gehaltenen Apparateteile konnte die Schwankung der Meßwerte von zwei Meßreihen auf 2 bis 3 Proz. gehalten werden.

Wichtig für die Empfindlichkeit der Meßmethode sind die Größe der Kapillare und des Flüssigkeitstropfens. Es ist hierbei ein Kompromiß derart zu schließen, daß eine Kapillare mittleren Durchmessers (1 mm) und ein Tropfen von 2 bis 3 mm Länge Verwendung finden. Wie bekannt, werden die Kapillarkräfte um so größer, je kleiner der Durchmesser der Kapillare wird. Diese können unter Umständen größer werden als der auf den Flüssigkeitstropfen wirkende Luftdruck. Ist die Kapillare dagegen sehr weit, so wird die Empfindlichkeit der Apparatur herabgedrückt, da ein verhältnismäßig großer Flüssigkeitstropfen eingesetzt werden muß. Eine meßbare Tropfenverschiebung ist hier nur bei einem entsprechend großen Druckunterschied zwischen beiden eingeschlossenen Lufträumen möglich, folglich müssen auch die Erwärmungen der zu untersuchenden Flüssigkeiten gesteigert werden. Die Apparatur wird also unempfindlicher. Ein Quecksilbertropfen erwies sich bei Vorversuchen als zu träge. Auf Grund experimenteller Untersuchungen eignet sich am besten ein Alkoholtropfen.

Die bei Beck in Erscheinung tretende Fehlerquelle der Hochfrequenzerwärmung von Rührer und Thermoelementschutzrohr fällt hier fort, da der Glasrührer sich hier nicht im Feld des Meßkondensators befindet und Thermoelemente als Temperaturanzeiger in den Kalorimetergefäßen nicht verwendet werden. Der durch Wirbelströme in den Kondensatorbelegungen bedingte Fehler ist höchstens 1 Proz., er liegt also in derselben Größenordnung, wie ihn Beck für seine Meßanordnung angibt. Zu beachten sind noch Verluste durch Kondensatorstrahlung. Auf Grund der Formel

$$R = 1000\,\frac{d^2}{\lambda^2}$$

(Lit. 9, 14) ergibt sich im vorliegenden Fall bei einem Abstand der Kondensatorbelegungen von 0,2 cm und einer Wellenlänge von 2 m ein Strahlungswiderstand $R = 0{,}005\,\Omega$. Hieraus ergibt sich nach Berechnung eine Fehlerquelle von $^1/_2$ Proz. und weniger. Für das gesamte Wellengebiet zwischen 2 und 6 m sind noch quasistationäre Verhältnisse anzunehmen, da die Dimensionen des Meßkreises weit unterhalb der kürzesten noch verwendeten Wellenlänge liegen.

Messungen der Gleichstromleistung haben eine Genauigkeit, die unter 1 Proz. liegt, während die der Wellenlängenbestimmung 1 Proz. beträgt. Der Wellenmesser wurde am Lechersystem geeicht und später einer Nachprüfung mit einem Interferenzwellenmesser unterzogen, die eine relative Meßgenauigkeit von 0,5 Proz. ergab. Die Gesamtmessung ist also unter Berücksichtigung der Einzelwerte bis auf 5 Proz. genau.

Versuchsanordnung für die Dispersionsmessungen.

Da in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen von Primär-Alkoholen sich nicht nur auf ihre anomale Absorption beschränken, sondern auch auf ihre anomale Dispersion ausgedehnt werden sollten, mußte nach einer geeigneten Meßmethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im Ultra-Kurzwellengebiet gesucht werden. Vorversuche wurden zunächst nach der von Mizushima (1, 2) verwendeten Resonanzmethode durchgeführt, die bei langen Wellen eindeutige Werte liefert, bei sehr kurzen Wellen aber versagt (Lit. 14, 15, 16, 17, 18, 19). Eine, wenn auch keine absolute, so doch einfache und zuverlässige Meßmethode ist die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten auf dem Lechersystem. Es wurde so vorgegangen, daß das Lechersystem mit zehn Standardflüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstanten in folgender Tabelle I angegeben sind, in Abhängigkeit von der Wellenlänge geeicht wird. Man erhält eine Schar von Geraden, die zur Abszissenachse geneigt sind, ihr Parameter ist ε, der die Werte von $\varepsilon = 1$ bis $\varepsilon = 21$ durchläuft. Eine

Tabelle I.

Mischtabelle von Drude, Azeton und Benzol.
p = Prozentgehalt an Azeton.

p...	0	5.3	9,8	20	31	40	49,5	69,5	84,7	100
ε...	2,26	2,90	3,56	5,09	6,90	8,43	10,2	14,3	17,3	20,5

zweite Kurvenschar erhält man durch Vertauschen der Größen ε und λ, es sind dies Linien mit veränderlicher Dielektrizitätskonstante und konstanter Wellenlänge. Nach erfolgter Eichung werden die zu untersuchenden Flüssigkeiten am Lechersystem bei Veränderung der Wellenlänge von 10 zu 10 cm durchgemessen. Zu den so bestimmten Skalenwerten können aus den Eichkurven die entsprechenden Werte der Dielektrizitätskonstanten entnommen werden.

Die Eichflüssigkeiten sind von Drude (20, 21) angegeben, sie werden aus den beiden Substanzen Benzol und Azeton durch Änderung ihres Mischungsverhältnisses hergestellt. Da weder Benzol noch Azeton anomale Dispersion zeigen, weisen auch die Benzol-Azeton-Mischungen diese Eigenschaft auf. Da zu den Messungen analysenreine Substanzen verwendet wurden, müssen die ihnen in den Tabellenwerken zugeschriebenen Werte für ihre Dielektrizitätskonstante als richtig angenommen werden.

Der bei den Absorptionsmessungen benutzte Sendertyp findet auch hier Verwendung. Auf die Sendefrequenz ist ein Wellenmesser mit induktiv gekoppeltem Detektorkreis abgestimmt. Trifft man durch Verschieben eines Kurzschlußbügels eine Knotenstelle auf dem Lechersystem, so erfolgt bei geeigneter Ankopplung des Wellenmessers starker Energieentzug, der am Minimum des Galvanometerausschlages erkenntlich ist. Dieses Kriterium für das Vorhandensein von Resonanzstellen war bei allen Dispersionsmessungen gut zu beobachten. Nach dieser Meßmethode lassen sich selbst Flüssigkeiten, die leicht hygroskopisch sind, wegen der kurzen Meßdauer sehr bequem untersuchen.

Fehlerquellen.

Bei dieser Meßmethode setzt sich der Gesamtmeßfehler wie bei der oben beschriebenen Absorptionsmethode aus mehreren Einzelfehlern zusammen. Mit etwa 1 Proz. Genauigkeit lassen sich die verschiedenen Mischungsverhältnisse herstellen. Die gleiche Fehlergrenze ist bei den Messungen am Lechersystem anzusetzen, wie auch bei den Frequenzmessungen. Zu beachten ist noch der durch die Interpolation bedingte Fehler, so daß insgesamt ein Meßfehler von 6 Proz. bei den Dispersionsmessungen zugrunde gelegt werden muß.

Ergebnisse der Absorptionsmessungen.

Die Größe der Absorption wird durch die zur Kompensation notwendige Gleichstromleistung ausgedrückt. Auf die Bestimmung des Verlustwinkels tg ϑ nach der Beziehung:

$$\cos\varphi = \frac{\mathfrak{J}_{gl} \cdot E_{gl} \cdot \omega \cdot C}{I_{\sim}^2}$$

(wobei für sehr kleine Verlustwinkel gesetzt werden kann: $\cos\varphi \approx \operatorname{tg}\vartheta$) mußte verzichtet werden, da es weder durch die hochfrequenzseitige Spannungsmessung ($E_{\sim}$), noch durch die Widerstandsberechnung $\left(R = \frac{1}{\omega \cdot C}\right)$ möglich war, tg ϑ-Werte mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Reine Alkohole.

Die Bedingungen für einen möglichst hohen Reinheitsgrad der zu untersuchenden Substanzen waren durch die Verwendung analysenreiner Alkohole der Firma Merck hinreichend gewährleistet. Für Isobutyl-Alkohol konnte diese Bedingung nicht erfüllt werden, da er in chemisch reiner Form für wissenschaftliche Zwecke von der oben genannten Firma nicht geliefert wurde. Während der Messungen, die für die Ermittelung einer vollständigen Absorptionskurve mehrere Tage dauerten, mußte eine Verunreinigung der Meßflüssigkeit, gleich welcher Art, auf das Sorgfältigste vermieden werden. Die Alkohole, die durchweg hygroskopisch sind, werden durch Wasseraufnahme aus feuchter Luft verunreinigt und erleiden dadurch eine mehr oder weniger große Veränderung ihrer Absorptionsverhältnisse. Mithin ist streng darauf zu achten, daß nennenswerte Verunreinigungen der Alkohole infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht eintreten, ihre charakteristischen Eigenschaften also erhalten bleiben.

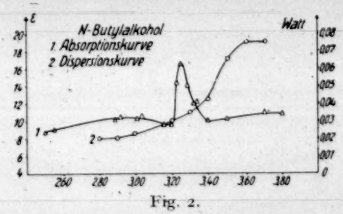


Fig. 2.

Die anomale Absorption wurde zunächst für Normal-Primär-Butylalkohol experimentell bestimmt im Anschluß an die Haaseschen Messungen. Wie Fig. 2 zeigt, liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 325$ cm. Der Absorptionsverlauf hat unverkennbare Ähnlichkeit mit der

Form einer Resonanzkurve. Wie bei den Messungen von Haase, wurde auch hier eine Übereinstimmung mit den von Malsch (22, 23, 24) errechneten Werten für die Wellenlängen maximaler Absorption von Primär-Alkoholen nicht gefunden. Haase gibt auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen Wellenlängen für die Maxima seiner Alkohole an, die etwa den doppelten Wert derjenigen haben, die sich nach der von Malsch (l. c.) angegebenen Gleichung berechnen lassen. Bei der vorliegenden Messung an Butylalkohol ergab sich auch wieder ungefähr der doppelte Wert für das Absorptionsmaximum. Da sich Absorptionsmessungen zweifellos auf noch kürzere Wellen ausdehnen lassen, ist zumindest die Untersuchung von Propylalkohol, vielleicht sogar die von Äthylalkohol möglich, deren Maxima von Malsch (l. c.) mit $\lambda_{max} = 90$ cm und $\lambda_{max} = 36$ cm angegeben werden, nach den obigen Ausführungen jedoch bei $\lambda = 180$ cm bzw. bei $\lambda = 72$ cm vermutet werden. Fig. 3 zeigt die Absorptionskurve für Normalamylalkohol, welcher der dem Butylalkohol nächsthöhere in der homologen Reihe ist. Sein Absorptionsmaximum liegt ungefähr bei $\lambda = 470$ cm und läßt, verglichen mit dem von Butylalkohol, eine gewisse Verflachung erkennen. Es wäre jedoch verfrüht, schon jetzt die Absorptionskurven zweier gemessener Alkohole der homologen Reihe auf ihre Resonanzschärfe hin vergleichen zu wollen, um diesen Befund auf die gesamte Alkoholreihe zu übertragen. Die Absorptionsuntersuchungen gestalten sich immer schwieriger, zu je kleineren Wellenlängen man übergeht, so daß man sich in diesen Fällen mit Relativmessungen begnügen muß. Hierdurch wird aber ein Vergleich verschiedener Messungen untereinander entweder sehr erschwert oder unmöglich gemacht. Bei einer Wellenlänge von 410 cm tritt

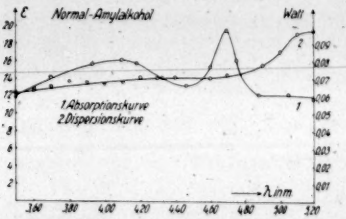


Fig. 3.

eine Art Nebenmaximum auf, der Kurvenverlauf ist hier bedeutend breiter und flacher als an der Stelle des Hauptmaximums. Eine Einsattelung vor dem Anstieg zum Absorptionsmaximum zeigen die Kurve von Amylalkohol wie auch jene von Butylalkohol.

Von Isobutylalkohol, der nicht analysenrein erhältlich war, bringt Fig. 4 den Absorptionsverlauf. Hier sind zwei fast gleichwertige Stellen größter Absorption vorhanden, und zwar fällt

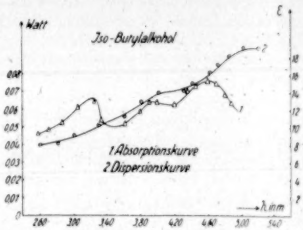


Fig. 4.

die erste bei etwa $\lambda = 320$ cm annähernd mit jener des Butylalkohols zusammen, die zweite liegt bei $\lambda = 460$ cm.

Ätherische Öle.

Bevor Messungen an Alkohollösungen ausgeführt werden konnten, waren Vorversuche erforderlich, um geeignete Lösungsmittel zu finden, vor allem solche, deren Zähigkeiten größer sind als jene des zu lösenden Alkohols. Dipolfreie Lösungsmittel mit kleinerer Viskosität als der des zu lösenden Alkohols sind zahlreich vorhanden, doch sind nur diejenigen geeignet, deren Dampfdrücke dem des betreffenden Alkohols möglichst nahekommen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann tritt während einer Messung, die beim Differentialverfahren etwa zwei Stunden dauert, durch Verdunstung des Lösungsmittels eine so starke Konzentrationsänderung ein, daß die Viskosität der Mischung am Ende einer Messung größer bzw. kleiner ist als zu Beginn derselben. Die Viskosität der Meßflüssigkeit ändert sich also während der Messung, damit sind aber die den Messungen zugrunde gelegten

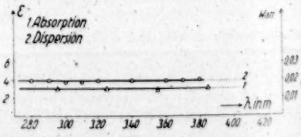


Fig. 5.

Versuchsbedingungen — Konstanthaltung der Viskosität während der Messung — nicht mehr erfüllt.

Als Lösungsmittel größerer Viskosität als der des zu lösenden Alkohols erwiesen sich, auf Grund einer Reihe von Vorversuchen die

ätherischen Öle: Eugenol, Bay-Öl und Linaloe-Öl als besonders geeignet. Es sind Alkohole höherer Ordnung. Für die Mischversuche wurden von den drei genannten Flüssigkeiten Linaloe-Öl verwendet und im Wellengebiet $4 > \lambda > 2$ m auf Absorptionsfreiheit untersucht, diese Messungen sind in Fig. 5 wiedergegeben. Da Absorptionsmessungen nach dem bereits weiter oben beschriebenen Differentialverfahren sehr viel Zeit erfordern, blieben sie auf Linaloe-Öl beschränkt.

Mischungen.

Für die folgenden Untersuchungen wurde Primär-Butylalkohol verwendet, dessen Viskosität zwischen denen von Tetrachlorkohlenstoff und Linaloe-Öl liegt. Wie bekannt, ist Tetrachlorkohlenstoff eine dipolfreie Flüssigkeit. Für die Untersuchungen an Mischungen von Dipolsubstanzen in dipolfreien Lösungsmitteln werden alle Viskositäten auf die von Butylalkohol bezogen. Mithin ist die Viskosität von Linaloe-Öl größer, diejenige von Tetrachlorkohlenstoff aber kleiner. Werden beide (Linaloe-Öl und Tetrachlorkohlenstoff) in bestimmtem Verhältnis gemischt, so läßt sich ein Lösungsmittel von gleicher Zähigkeit herstellen. Auf diese Weise werden drei charakteristische Versuchsbedingungen geschaffen.

Butylalkohol wird in den drei folgenden Flüssigkeiten gelöst:

1. Linaloe-Öl als Lösungsmittel größerer Zähigkeit als der des Butylalkohols,
2. einem Gemisch aus Linaloe-Öl und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gleicher Zähigkeit,
3. Tetrachlorkohlenstoff als solches mit kleinerer Zähigkeit.

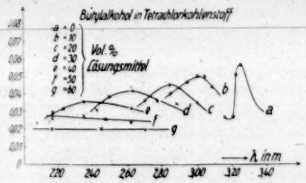


Fig. 6.

Alle drei Lösungsmittel wurden mit Butylalkohol in verschiedenen Verhältnissen für die folgenden Absorptionsuntersuchungen gemischt. Die Bestimmung der Viskositäten erfolgt in bekannter Weise nach dem Poiseuilleschen Gesetz absolut in CGS.-Einheiten; beobachtet werden die Ausflußzeiten eines stets gleich großen Flüssigkeitsvolumens.

Die Absorptionsverhältnisse des ersten Falles bringt Fig. 6 in graphischer Darstellung. Mit einer Kurvenverschiebung nach längeren Wellen tritt gleichzeitig eine geringe Zunahme der Absorption ein, die bei einer Verdünnung von 20 Proz. ihren größten Wert erreicht — Kurve c

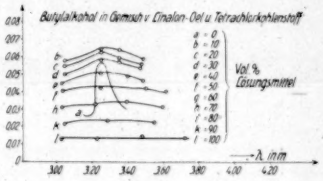


Fig. 7.

in Fig. 6 —, um dann wieder abzunehmen. Die Kurven verflachen mehr und mehr mit zunehmender Verdünnung, um bei einer 50prozentigen Verdünnung — Kurve f in Fig. 6 — ihren anomalen Charakter vollkommen zu verlieren. In Fig. 7 sind die Absorptionskurven für den zweiten Fall dargestellt. Auch hier ist eine Zunahme der Absorption durch das Lösungsmittel bis zu einer Verdünnung von 20 Proz. vorhanden, wie im ersten Fall. Die Absorptionsmaxima verflachen, werden aber nicht verschoben. Im dritten Fall, den Fig. 8 zeigt, nimmt die Absorption stetig ab, die Maxima werden nach kürzeren Wellen verschoben und verflachen ebenfalls mit zunehmender Verdünnung. Mischungen von Dipolsubstanzen in dipolfreien Lösungsmitteln sind ebenfalls von Haase (l. c.) und Beck (l. c.) untersucht worden. Sie zeigen qualitative Übereinstimmung mit den vorliegenden

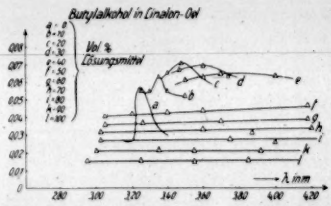


Fig. 8.

Ergebnissen. Die Absorptionsmessungen in allen drei Fällen stehen qualitativ auch im Einklang mit der Debyeschen Theorie. In den vorangegangenen Messungen ist die Zähigkeit der Dipolsubstanz bei konstanter Temperatur geändert worden. Temperatur und Zähigkeit sind

in der Formel für die Relaxationszeit enthalten:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}$$

τ = Relaxationszeit
η = Viskosität
r = Molekülradius
k = Boltzmannkonstante
T = absolute Temperatur.

Die Wellenlänge bzw. die Frequenz maximaler Absorption ist mit der Relaxationszeit durch die Beziehung verbunden:

$$\omega_{max} \cdot \tau \approx 1.$$

Die drei typischen Beispiele für Mischungen einer Dipolsubstanz in dipolfreien Lösungsmitteln lassen sich nach dieser Beziehung einwandfrei erklären, es besteht also qualitative Übereinstimmung mit der Theorie. Wird im ersten Fall η größer, wächst auch τ; die Temperatur bleibt immer unverändert. Wenn die Relaxationszeit-Frequenz-Beziehung bestehen bleiben soll, muß ω_{max} kleiner werden, die Wellenlänge maximaler Absorption wird nach längeren Wellen verschoben. Für den zweiten Fall bleiben sowohl T wie auch τ konstant, ω_{max} muß also seinen Wert beibehalten. Jetzt fällt η, dritter Fall, τ nimmt dementsprechend kleinere Werte an, ω_{max} muß größer werden. Die entsprechende Wellenlänge wird kleiner, wir haben also den in den beiden bereits angeführten Arbeiten behandelten Fall vor uns. Zu erwähnen ist, daß die experimentell gefundenen Verschiebungen auch hier wieder kleiner sind als die nach der Theorie errechneten. Diese Tatsache ist schon von Goldammer (3, 4), Malsch (22, 23, 24), Beck (10) und Haase (11) ausgesprochen worden. Übersichtlicher wird die Beurteilung der Mischungskurven durch Herausstellen bestimmter charakteristischer Werte und Vergleich untereinander, jedoch nur in relativer Hinsicht, da die Bestimmung absoluter Werte sich nicht ermöglichen ließ.

Es liegen die Stellen größter Absorption der verschiedenen Mischungsverhältnisse auf Geraden, die sich durch die Gleichung: $y = mx + b$ darstellen lassen, wobei auf der x-Achse die Wellenlängen und auf der y-Achse die Mischungsverhältnisse aufzutragen sind. Für den zweiten Fall verläuft die Gerade parallel der x-Achse, die Geraden der Fälle 1 und 3 schließen mit ihr Neigungswinkel ein, deren Größe von der Zähigkeit des Lösungsmittels abhängt. Diese werden um so größer sein, je mehr verschieden die Viskosität der Mischung von der des reinen Dipolmittels ist. Vom experimentellen Gesichtspunkt aus wäre es interessant, den Grad der Wellenlängenverschiebung maximaler Absorption an Lösungen einer Dipolsubstanz in nichtpolaren Lösungsmitteln zu untersuchen, deren Zähigkeiten entweder alle größer oder alle kleiner sind als jene der Dipolflüssigkeit. Den Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurve der reinen Dipolsubstanz veranschaulicht

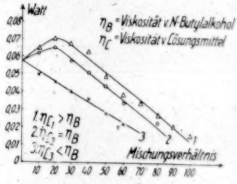


Fig. 9.

Fig. 9. Die Kurven 1, 2 und 3, die die Höhen der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, lassen einen relativen Vergleich untereinander zu. Nach Kurve 3 nimmt die Absorption mit zunehmender Verdünnung stetig ab, ganz in Übereinstimmung mit den Haaseschen Ergebnissen. Abweichungen hiervon zeigen die Kurven 1 und 2, in beiden Fällen tritt zunächst mit zunehmender Verdünnung bis zu 20 Proz. eine Zunahme der Absorption ein, um darüber hinaus ungefähr linear abzufallen. Ob diese Erscheinung nur für das benutzte Lösungsmittel charakteristisch ist oder allgemein für Lösungsmittel größerer Zähigkeit als der des Alkohols, ließ sich im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht entscheiden (24, 25, 26).

Ergebnisse der Dispersionsmessungen.

Bei den Dispersionsmessungen wurde experimentell die Dielektrizitätskonstante ε bestimmt, die im anomalen Gebiet komplexe Form annimmt: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, wobei ε' als reeller Teil der Dielektrizitätskonstanten um den Betrag des imaginären Anteils, des Absorptionskoeffizienten ε'' kleiner wird. Da die Absorption nicht ihrem absoluten Betrag nach bestimmt werden konnte, mußten die Dispersionsmessungen auf die Bestimmung der komplexen Größe ε beschränkt bleiben.

Alle drei Alkohole weisen anomale Dispersion auf, die sich bei Butylalkohol von $\lambda = 290$ cm bis $\lambda = 360$ cm erstreckt. Hervorzuheben ist der große Abfall der Dielektrizitätskonstanten von dem Wert $\varepsilon = 19$ auf $\varepsilon = 8$ (vgl. Fig. 2). Die Dispersionskurve für Normal-Amylalkohol bringt

Fig. 3, welche im Wellenbereich $510 > \lambda > 460$ cm einen größten und von $\lambda = 420$ cm bis $\lambda = 360$ cm einen zweiten, sehr geringen Abfall besitzt. Da die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten keine sehr große Genauigkeit erlangte, konnte der vorerwähnte zweite Dispersionsabfall nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der Dispersionsverlauf von Isobutylalkohol ist Fig. 4 zu entnehmen. Die Dielektrizitätskonstante fällt von rund 18 auf 8, ihr anomales Verhalten erstreckt sich auf den Wellenbereich $500 > \lambda > 250$ cm.

Zur Prüfung der drei ätherischen Öle auf ihre Verwendbarkeit als verlustlose Lösungsmittel in dem zu untersuchenden Wellengebiet wurde ihr dielektrisches Verhalten in Vorversuchen bestimmt. Messungen an diesen Flüssigkeiten ergaben Frequenzunabhängigkeit ihrer Dielektrizitätskonstanten im Wellengebiet $500 > \lambda > 200$ cm. Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Substanz	ε
Eugenol	9
Bay-Öl	7
Linaloe-Öl	4

Schlußbetrachtung.

Die Gebiete der anomalen Dispersion und Absorption der untersuchten Alkohole fallen zusammen, wie das die experimentellen Ergebnisse der Fig. 2, 3 und 4 erkennen lassen. In qualitativer Hinsicht ist damit Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden. Von einer Bestimmung der Dispersionskurven für die Alkohollösungen mußte aus zeitlichen Gründen Abstand genommen werden.

Zusammenfassung.

Gemessen werden Absorption und Dispersion im Debye-Gebiet von Alkoholen und ätherischen Ölen sowie die Absorption von Alkohollösungen verschiedener Zähigkeiten.

Für die Absorptionsmessungen wird ein neues Differentialverfahren entwickelt, während die Dielektrizitätskonstante nach einer abgeänderten Drudeschen Methode bestimmt wird.

Die Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Zähigkeit im Sinne der Theorie wird durch das Experiment bestätigt. Bei Mischungen mit größer werdender Zähigkeit tritt eine Verschiebung nach längeren Wellen, bei kleiner werdender nach kürzeren Wellen ein, während bei unveränderter Zähigkeit keine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu beobachten ist.

Die als Lösungsmittel für die Absorptionsuntersuchungen an Alkohollösungen in nichtpolaren Flüssigkeiten verwendeten ätherischen Öle zeigen im Debye-Gebiet keine Anomalie.

Vorliegende Arbeit wurde im Technisch-physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Esau, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das stetige und fördernde Interesse während ihrer Durchführung herzlich. Zugleich möchte ich Herrn Dr. W. Fricke für manchen wertvollen Rat an dieser Stelle danken.

Literaturverzeichnis.

1) S. Mizushima, Scientif. Pap. Tokyo **5**, 201, 1926/27.
2) — Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
3) R. Goldammer, Physik. Zeitschr. **33**, 361, 1932.
4) — u. H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 224, 1930.
5) Debye, Polare Molekeln. Verlag S. Hirzel, 1929.
6) A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe, Verlag J. Springer, 1930.
7) Harms, Ann. d. Phys. **5**, 565, 1901.
8) A. Esau u. E. Busse, Zeitschr. f. Hochfreq. **35**, 9, 1930.
9) J. Pätzold, Zeitschr. f. Hochfreq. **36**, 85, 1930.
10) H. Beck, Physik. Zeitschr. **34**, 721, 1933.
11) H. Haase, Physik. Zeitschr. **35**, 68, 1934.
12) W. Schlegelmilch u. L. Rhode, Elektrotechn. Zeitschr. 1933.
13) H. Schwarz, Zeitschr. f. Hochfreq. **39**, 160, 1932.
14) Heim, Zeitschr. f. Hochfreq. **30**, 166, 1927.
15) W. Graffunder u. E. Heymann, Zeitschr. f. Phys. **72**, 744, 1931.
16) H. Sack, Physik. Zeitschr. **29**, 627, 1928.
17) H. Zahn, Zeitschr. f. Phys. **58**, 470, 1929.
18) Potapenko, Zeitschr. f. Phys. **20**, 27, 1923.
19) M. Seeberger, Ann. d. Phys. **14**, 77, 1933.
20) Drude, Ann. d. Phys. **8**, 336, 1902.
21) — Ann. d. Phys. **16**, 116, 1905.
22) J. Malsch, Ann. d. Phys. **12**, 865, 1932.
23) — Physik. Zeitschr. **30**, 837, 1929.
24) — Physik. Zeitschr. **33**, 19, 1932.
25) H. Vogler, Elektr. Nachr. Techn. S. 197, 1931.
26) H. Gundermann, Ann. d. Phys. **5**, 545, 1930.
27) J. L. Oncley u. J. B. Williams, Phys. Rev. 1933.

Jena, Technisch-Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. April 1934.)

Die Statistik der Glühelektronenemission.

Von A. Gehrts.

(Mitteilung aus dem Reichspostzentralamt.)

1. Das Glühelektronenemissionsgesetz (Richardson-Gesetz).

Von der Flächeneinheit einer Glühkathode wird bei der Temperatur T ein Elektronensättigungsstrom I abgegeben, dessen Betrag sich aus dem Richardson-Gesetz[1]) berechnen läßt:

$$I = AT^2 \cdot e^{-\frac{b}{T}}. \qquad (1)$$

Soweit die Beobachtungen erkennen lassen, ist die Größe b, die „Elektronenaustrittsarbeit", bei reinen Metallen eine praktisch temperaturunabhängige Materialkonstante, während die Größe A unter gleichen Voraussetzungen eine universelle Konstante ist, deren Betrag mit einem von Dushman[2]) berechneten Wert:

$$A = 60{,}2 \text{ Amp/cm}^2 \cdot \text{grad}^2 \qquad (2)$$

innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmt, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Wolfram[3])	$A = 60{,}2$	Amp/cm² grad²	$b = 52600°$
Molybdän[3])	$A = 60{,}2$	Amp/cm² grad²	$b = 51300°$
Tantal[3])	$A = 50{,}2$	Amp/cm² grad²	$b = 47550°$
Niob[4])	$A = 57$	Amp/cm² grad²	$b = 45900°$
Thorium[5])	$A = 70$	Amp/cm² grad²	$b = 39400°$.

Der Glühelektronensättigungsstrom ist eine statistische Größe. Seine zeitlichen Schwankungen, die unter der Bezeichnung „Schroteffekt" bekannt sind, können bei geeigneten Versuchsbedingungen genau gemessen[6]) werden. Dementsprechend muß auch das Glühelektronenemissionsgesetz, das Richardson-Gesetz, ein statistisches oder Wahrscheinlichkeitsgesetz sein. Zu seiner Berechnung reichen dann aber die Beziehungen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik nicht aus, da aus ihnen nur die Erwartungswerte, nicht aber die Streuungen folgen[1]). Es ist neben ihnen noch ein besonderes physikalisches (statistisches) Prinzip erforderlich, das die Berechnung der Streuungen ermöglicht.

2. Statistik der Glühelektronenemission.

Es war bisher üblich, als statistisches Prinzip zur Berechnung der Glühelektronenemission die ungeordnete Wärmebewegung eines „freien" Elektronengases im Metallinnern heranzuziehen. Von mehreren Seiten[2]) ist bereits hervorgehoben, daß die Annahme eines „freien" Elektronengases im Metallinneren, d. h. eines nicht durch atomistische Kräfte und Bindungen in seinen Bewegungen beeinflußten Elektronengases nur als erste Annäherung gelten kann. So schreibt Bethe: „Es ist in höchstem Maße unbefriedigend, die Existenz freier Elektronen einfach zu postulieren, ohne die Frage beantworten zu können, wieso diese Elektronen eigentlich frei sind und wieso sie von den ungeheuer starken Feldern der Metallatome nicht beeinflußt werden (oder wenigstens so wenig, daß ihre ‚freie' Weglänge bei Zimmertemperatur von der Größenordnung von 100 Atomabständen ist)." In neueren wellenmechanischen Arbeiten ist nun die Bewegung von Leistungselektronen in periodischen Potentialfeldern untersucht. Diese Untersuchungen zeigen, daß man in der Tat von einer nahezu kräftefreien Bewegung der Leitungselektronen im Metall sprechen kann, rechtfertigen somit bis zu einem gewissen Grade die einfache, ursprüngliche Annahme eines „freien" Elektronengases. Hiernach kann man also die Leitungsvorgänge innerhalb eines Metalls unter der Annahme eines „freien" Elektronengases berechnen. (Es ist allerdings noch nicht gelungen, auf dieser Grundlage eine befriedigende Erklärung für die Supraleitfähigkeit und für die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens zu geben). Etwas anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Ermittlung des Glühelektronenemissionsgesetzes. Bei Stromdurchgang durch ein Metall kann man

1) O. W. Richardson, Emission of electricity from hot bodies, 2. Aufl., London 1921; Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, Teil 2.

2) S. Dushman, Phys. Rev. **20**, 109, **21**, 623 bis 636, 1923; **23**, 156, 1924; vgl. auch O. W. Richardson, Phil. Mag. **28**, 633–647, 1914, insbesondere Gleichung (35) auf S. 644.

3) S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald u. C. A. Kidner, Phys. Rev. **25**, 338–360, 1925; Phys. Rev. **29**, 857–870, 1927, insbesondere Fußnote 2.

4) L. C. Sordahl u. H. B. Wahlin, Phys. Rev. **44**, 1030, 1933 ($A = 57$ Amp/cm² grad², $\varphi_0 = 3.96$ Volt).

5) C. Zwikker, Physica **5**, 249–260, 1925; Arch. Neerland. (3 A) **9**, 207–339, 1925; Proc. Amsterdam **29**, 792–802, 1926.

6) W. Schottky, Ann. d. Phys. **57**, 541–567, 1918; **65**, 79–81, 1921; **68**, 157–176, 1922; Physik. Zeitschr. **27**, 701–704, 1926; Phys. Rev. **28**, 74–103, 1926; J. B. Johnson, Ann. d. Phys. **67**, 154–156, 1922; Phys. Rev. **26**, 71–85, 1925; C. A. Hartmann, Ann. d. Phys. **65**, 51–78, 1921; T. C. Fry, Journ. Franklin Institute **199**, 203–220, 1925.

1) R. v. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Verlag Deutike, 1921; insbesondere § 16; ferner H. Gebelein, Ann. d. Phys. (5) **19**, 533–570, 1934.

2) W. Schottky in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, Teil 2, S. 61, letzter Absatz unten; F. Bloch in Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil 1, 2. Aufl. 1933, insbesondere S. 238 u. 278; H. Bethe in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XXIV, Teil 2, 2. Aufl. 1933, S. 269.

annehmen, daß die erforderlichen Leitungselektronen durch die dabei auftretenden Felder in Freiheit gesetzt werden. Es liegt aber kein zwingender Grund für die Annahme vor, daß die Glühelektronen von vornherein bereits im Metall als „freie" Elektronen vorhanden sind, d. h. zu der Annahme, daß es in einem Metall, das nicht vom Strom durchflossen wird, in jedem Augenblick genau ebenso viele „freie" Elektronen gibt, die sich in der einen, wie solche, die sich in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Die Tatsache, daß sich das Glühelektronenemissionsgesetz auf Grund der Annahme eines von vornherein bereits im Metall vorhandenen „freien" Elektronengases in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen aufstellen läßt, berechtigt allerdings zu dem Schluß, daß man auch in diesem Falle mit der Annahme „freier" Elektronen rechnen kann. Ob man es aber muß, soll im folgenden untersucht werden. In seiner grundlegenden Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle hat Sommerfeld den Nachweis erbracht, daß das Glühelektronenemissionsgesetz aus der Fermistatistik hervorgeht und nicht — wie man bis dahin annahm — aus der Maxwellstatistik. Es wird demnach im folgenden zu untersuchen sein, ob die bekannte Fermibeziehung zwangsläufig die Annahme eines von vornherein bereits im Metall vorhandenen „freien" Elektronengases voraussetzt oder nicht. Verzichtet man auf die Vorstellung eines solchen „freien" Elektronengases, so findet eine Glühelektronenemission wie folgt statt: Zunächst wird ein Elektron von einem Oberflächenatom abgespalten (Schritt 1); die dadurch entstandene Störung in der Oberfläche pflanzt sich durch das Metall hindurch fort und bedingt einen Transport eines Leitungselektrons (Schritt 2). Eine derartige Auffassung über den Verlauf der Glühelektronenemission hat den Vorteil, daß man nicht mehr von einem inneren Reflexionskoeffizienten oder Durchlässigkeitskoeffizienten der „freien" Elektronen beim Durchtritt durch die Oberfläche zu sprechen braucht. Es wird also der Verzicht auf die Annahme eines von vornherein im Metall vorhandenen „freien" Elektronengases zu einem etwas anderen Werte der Konstanten A im Emissionsgesetz führen. Der Einfachheit halber möge zunächst[1]) angenommen werden, daß die Glühkathode ein idealer elektrischer Leiter sei. Dann kann der zweite Schritt, die Stromleitung innerhalb der Glühkathode, da sie verlustlos verläuft, unberücksichtigt bleiben.

Für die Berechnung der Glühelektronenemission genügt es, sich ein Atom als ein Elementargebilde vorzustellen, das aus dem Restatom (positiven Ion) und einem bevorzugten Elektron besteht. Wenn das Atom als Ganzes im Raume unverrückbar gedacht wird, eine Annahme, die dem Wesen des festen Körpers entspricht, dann hat das Elementargebilde für die Energieaufnahme drei voneinander unabhängige innere Freiheitsgrade, die sich anschaulich folgendermaßen kennzeichnen lassen:

1. Oszillatorische Bewegung des Elektrons in Richtung der zwischen Elektron und Restatom wirkenden Kraft;
2. oszillatorische Bewegung des Elektrons senkrecht zu dieser Kraftrichtung und
3. Rotation des Elektrons um das Restatom.

In allen drei Fällen wird eine periodische Bewegung des Elektrons in der Weise verlaufen, daß eine ständige Umlagerung von potentieller Energie in kinetische Energie und umgekehrt stattfindet und zwar solange verlustlos, wie das Elektron keine Energie durch Strahlung oder andere Vorgänge abgibt. Jedem dieser drei Freiheitsgrade wird eine bestimmte Grundfrequenz zuzuordnen sein. Aus den Überlegungen von Planck und Sommerfeld[1]) folgt, daß Energie von einem dieser Freiheitsgrade nur in Form von Wirkungsquanten aufgenommen wird.

Es besteht nun für ein solches Elementargebilde die Möglichkeit einer Elektronenabspaltung, wenn die Energie E in einem bevorzugten Freiheitsgrade einen Wert P annimmt, der ein Elektron befähigt, die „Austrittsarbeit" zu leisten. Es möge angenommen werden, daß die Aufspaltung des Atoms in ein positives Ion (Restatom) und ein Elektron sofort eintritt, sobald die Energie E in dem ausgezeichneten Freiheitsgrade den Betrag P erreicht oder ihn übersteigt.

Der Vorgang der Glühelektronenemission unterscheidet sich von dem Vorgang der Emission von Sekundärelektronen veranlaßt durch auftreffende primäre Elektronen oder auch von dem Vorgang der lichtelektrischen Elektronenemission nur durch die Art der Zufuhr der zur Elektronenabspaltung nötigen Energie. Während bei der Sekundäremission und bei der lichtelektrischen Elektronenemission diese Energie der eingestrahlten Energie entnommen werden kann oder durch sie ausgelöst wird, muß bei der Glühelektronenemission die zur Abspaltung der Elektronen erforderliche Energie dem Wärmeinhalt der Kathode entstammen.

1) Diese Einschränkung wird in einer späteren Veröffentlichung fallen gelassen.

1) Vgl. insbesondere M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 385–418, 1916; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 1–94, 1916.

Im Falle der Glühelektronenemission kann nun die zur Elektronenabspaltung erforderliche Anhäufung von Energie in einem ausgezeichneten Freiheitsgrade nur durch Energieschwankungen hervorgerufen werden, die bei einem Energieaustausch zwischen benachbarten Elementargebilden (benachbarten Atomen) entstehen. Ein Energieaustausch zwischen benachbarten Atomen setzt aber eine mehr oder minder feste Koppelung zwischen den Nachbaratomen voraus; in festen Körpern wird mit einer ziemlich festen Koppelung zwischen den Nachbaratomen zu rechnen sein. Diese feste Koppelung der Nachbaratome untereinander muß weiter auch eine Änderung der Eigenfrequenzen der drei Freiheitsgrade zur Folge haben, gemessen gegenüber einem Zustande (gasförmigen Zustand), in dem keine Wechselwirkung zwischen den Nachbaratomen (Elementargebilden) stattfindet. Der durch die feste Koppelung bedingte ständige Energieaustausch zwischen den benachbarten Atomen bewirkt ferner eine dauernde Änderung des Koppelungsgrades und damit auch der Eigenfrequenzen der drei Freiheitsgrade. So ist es verständlich, daß ein glühender fester Körper ein (innerhalb gewisser Grenzen) kontinuierliches Spektrum aussenden kann. Die mittlere Schwankungsperiode des Energieinhaltes eines Elementargebildes ist sicher klein gegenüber den Eigenfrequenzen der drei Elektronenfreiheitsgrade. Es ist also damit zu rechnen, daß diese Eigenfrequenzen sich innerhalb der kurzen Zeit, in der ein Wirkungsquantum an einen Freiheitsgrad übertragen wird, nicht ändern. Die Energieaufnahme findet also diskontinuierlich statt.

Auf Grund der so gewonnenen anschaulichen Vorstellungen über den Verlauf der Energieschwankungen zwischen den Atomen (Elementargebilden) eines festen Körpers läßt sich nun angeben, welcher Bruchteil der (sehr großen Anzahl der) Oberflächenatome in irgendeinem Zeitpunkt einen Energieinhalt (Summe der in den drei Freiheitsgraden enthaltenen Energie) von dem Betrage E^* aufweist. Dieser Bruchteil hängt sicher von dem Betrag E^* ab und möge deshalb mit $f(E^*)$ bezeichnet werden.

Infolge des Energieaustausches von Atom zu Atom ändert sich der Betrag des Energieinhaltes E eines herausgegriffenen Elementargebildes und nimmt im Laufe der Zeit eine Anzahl Werte E', E'', E''' ... in beliebiger Reihenfolge und Häufigkeit an, darunter auch den ausgezeichneten Wert E^*. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Energieinhalt eines herausgegriffenen Elementargebildes gerade in einem bestimmten Augenblick oder besser vielleicht innerhalb einer bestimmten Zeitspanne von t bis $t+\tau$ den ausgezeichneten Wert E^* besitzt, ist durch die bekannte Boltzmannbeziehung[1]) gegeben:

$$W(E^*) = C \cdot e^{-\beta E^*} = C\, e^{-\frac{E^*}{kT}}. \qquad (3)$$

Hierin ist C eine Konstante und kT der „Erwartungswert" des Energieinhaltes des herausgegriffenen Elementargebildes. Die Boltzmannbeziehung ist an die Voraussetzung gebunden, daß sich die Größe E kontinuierlich[2]) ändert oder daß zumindest die Größe E eine sehr große Anzahl von Werten E', E'', E''' ... annehmen kann. Dies trifft in der Tat zu; die durch den dauernden Energieaustausch hervorgerufene Änderung des Koppelungsgrades benachbarter Elementargebilde (Atome) und die dadurch bedingte Änderung der Eigenfrequenzen muß bewirken, daß der Energieinhalt eines herausgegriffenen Elementargebildes im Laufe der Zeit Werte annimmt, die eine nahezu kontinuierliche Reihenfolge bilden. τ mag die Zeitspanne bedeuten, während deren der Energieinhalt eines herausgegriffenen Elementargebildes einen beliebigen Wert E', E'', E''' ... im Mittel unverändert behält (mittlere Verweilzeit). Mindestens in erster Annäherung dürfte τ unabhängig vom Betrage von E sein.

Im Gleichgewichtszustand muß nun die Abnahme der Anzahl der Elementargebilde mit dem Energieinhalt E^* in jedem Augenblick (oder zumindest im Mittel über einen gewissen Zeitraum) gleich der Zunahme der Anzahl der Elementargebilde mit dem Energieinhalt E^* sein. Die Abnahme der Anzahl der Elementargebilde mit dem Energieinhalt E^* unmittelbar nach Ablauf der Zeitspanne τ ist offenbar gleich dem Bruchteil $f(E^*)$, der Oberflächenatome, die innerhalb der Zeitspanne τ einen Energieinhalt vom Betrage E^* gerade besitzen. Die Zunahme der Elementargebilde der Art E^* ergibt sich durch folgende Überlegung: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein einzelnes herausgegriffenes Elementargebilde in irgendeinem Zeitpunkt, also z. B. nach Ablauf der Zeit $t+\tau$, den Energieinhalt E^* hat, ist durch $C \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}}$ gegeben. Andererseits ist sicher, daß für den Bruchteil $f(E^*)$ der Oberflächenatome, die während der Zeitspanne τ den Energieinhalt E^* besaßen, nicht die Möglichkeit besteht, nach Ablauf dieser Zeitspanne den

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, Verlag Barth, 5. Aufl., Leipzig 1923, S. 126; Einführung in die theoretische Physik, Bd. V, Verlag Hirzel, Leipzig 1930, S. 200.

2) Ein entsprechender Ansatz auch bei A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 6, 1927: „Die Energieniveaus ε_k behandeln wir als dicht benachbart und benutzen an ihrer Stelle die kontinuierliche Variable ε."

Energieinhalt E^* zu bekommen. Eine solche Möglichkeit besteht nur für den Bruchteil $\{1-f(E^*)\}$ der Oberflächenatome. Da nun $C \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}}$ die Wahrscheinlichkeit für jedes dieser $\{1-f(E^*)\}$-Oberflächenatome ist, nach Ablauf der Zeit $t+\tau$ sich in einem Zustand mit dem Energieinhalt E^* zu befinden, so stellt

$$C \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}} \cdot \{1-f(E^*)\} \tag{4}$$

den Bruchteil der Oberflächenatome dar, die nach Ablauf der Zeit $t+\tau$ den Energieinhalt E^* aufweisen oder mit anderen Worten: die Zunahme der Elementargebilde der Art E^*.

Im Gleichgewichtszustand ist dann:

$$f(E^*) = C \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}} \cdot \{1-f(E^*)\} \tag{5}$$

oder

$$f(E) = \frac{1}{\frac{1}{C} e^{-\frac{E}{kT}} + 1}. \tag{6}$$

Die so ermittelte Funktion $f(E)$ gibt an, wie sich die verschiedenen möglichen Werte für den Energieinhalt auf die vorhandenen Elementargebilde (Atome oder Oberflächenatome) verteilen, sie stellt ein Energieverteilungsgesetz dar. Dies Gesetz gilt nur für homogene feste Körper, die aus gleichartigen Elementargebilden bestehen. Nur für solche Körper treffen die obigen Voraussetzungen zu: Feste Koppelung zwischen benachbarten Elementargebilden (Atomen) und dadurch bedingte ständige Änderungen des Betrages des Energieinhaltes für ein einzelnes Elementargebilde; Änderung des Koppelungsgrades im Verlaufe der Energieschwankungen („Wärmebewegung" der Atome) und dadurch bewirkte Änderung der Eigenfrequenzen der drei Freiheitsgrade jedes Elementargebildes; vollkommen oder nahezu vollkommen kontinuierliche Reihenfolge für die Beträge E der möglichen Energieinhalte eines Elementargebildes; Gleichartigkeit sämtlicher Elementargebilde; Fortfall der translatorischen Freiheitsgrade. In festen homogenen Körpern, insbesondere also in reinen Metallen, muß diesem Energieverteilungsgesetz – der bekannten Fermibeziehung[1]) – bei allen den Erscheinungen eine besondere Bedeutung zukommen, bei denen die Energieschwankungen der einzelnen Elementargebilde (Atome) und der Energieaustausch zwischen den benachbarten Elementargebilden (Atomen) eine entscheidende Rolle spielen. Dies Energieverteilungsgesetz ist demnach das physikalisch-statistische Prinzip, das auch bei der Berechnung des Glühelektronenemissionsgesetzes zugrunde gelegt werden muß; zu dem gleichen Ergebnis ist bereits Sommerfeld[1]) in seiner grundlegenden Arbeit – allerdings von anderen Voraussetzungen ausgehend – gekommen. Sommerfeld hat dort weiter den Nachweis erbracht, daß das Glühelektronenemissionsgesetz aus der Fermistatistik hervorgeht. Die im folgenden durchgeführte Berechnung des Emissionsgesetzes schließt sich der Berechnungsweise von Sommerfeld so eng als möglich an; einige verhältnismäßig geringfügige Abweichungen sind durch den Verzicht auf die Annahme eines von vornherein im Metall vorhandenen „freien" Elektronengases erforderlich. Die Bezeichnungsweise entspricht auch der von Sommerfeld gewählten; die dort mit A bezeichnete Konstante ist jedoch mit Rücksicht auf die Konstante A im Emissionsgesetz hier mit C bezeichnet.

1) In der Fermi-Pauli-Statistik wird diese Funktion als die Geschwindigkeitsverteilung der „freien" Elektronen im Metallinneren gewertet. Eine der obigen ähnliche Ableitung der Fermibeziehung findet sich bei F. Bloch, Handbuch, a. a. O., S. 232. – Vgl. auch R. Becker, Theorie der Elektrizität, Bd. II, Verlag Teubner, Leipzig 1933, S. 228f.

3. Die Berechnung des Glühelektronensättigungsstromes mit Hilfe der Fermibeziehung.

Eine Elektronenabspaltung, eine Glühelektronenemission, tritt nur bei dem Teil der $f(E)$-Elementargebilde ein, bei denen die Energie E_1 in einem bevorzugten Freiheitsgrade 1 so groß ist, daß sie das Elektron befähigt, die Austrittsarbeit P zu leisten. Die Energie in den beiden anderen Freiheitsgraden 2 und 3 kann dabei beliebige Werte E_2 und E_3 annehmen. Mißt man die Energie in mechanischem Maß und bezeichnet man mit p_1 den Impuls im Freiheitsgrade 1 und mit v_1 die dem Energiebetrag E_1 entsprechende Geschwindigkeit, so muß also, soll ein Glühelektron abgespalten werden, die Beziehung erfüllt sein:

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} = \frac{1}{2} m v_1^2 \geqq P. \tag{7}$$

Es müssen demnach p_1 und v_1 gleich oder größer sein als die aus P sich ergebenden Grenzwerte $p_{1,0}$ und $v_{1,0}$. Der Freiheitsgrad 1 würde dann der oszillatorischen Bewegung des Elektrons in Richtung der zwischen Elektron und Restatom wirkenden Kraft entsprechen. Da nun gemäß der Strahlungstheorie von Planck der Energieinhalt in jedem der drei Freiheitsgrade in einem bestimmten Zeitpunkt nur ein ganzzahliges

1) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1 bis 42, 1927.

Vielfaches des Wirkungsquantums h sein kann (abgesehen von der Nullpunktsenergie), so stellt

$$\frac{1}{h^3}\int_{p_{1,0}}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E)\,dp_1 dp_2 dp_3 \qquad (8)$$

den Bruchteil der Elementargebilde der Kathodenoberfläche dar, bei denen eine Elektronenabspaltung eintritt. p_2, p_3 und v_2, v_3 sind die den Freiheitsgraden 2 und 3 zugehörigen Impuls- und Geschwindigkeitskoordinaten.

Beim Verlassen der Kathode werden die Glühelektronen im allgemeinen verschiedene Geschwindigkeiten senkrecht zur Kathodenoberfläche aufweisen. Zur Berechnung der Dichte I des Glühelektronensättigungsstromes ist daher das Produkt zu bilden aus der Anzahl der in der Zeiteinheit emittierenden Oberflächenatome, aus der Elementarladung e und aus der dem betreffenden Elektron jeweils zugehörenden Anfangsgeschwindigkeit (Komponente senkrecht zur Kathodenoberfläche) v_1:

$$I = \frac{e}{h^3}\int_{p_{1,0}}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} v_1 f(E)\,dp_1 dp_2 dp_3. \qquad (9)$$

Werden nun für p_1, p_2, p_3 als unabhängige Variable v_1, v_2, v_3 eingeführt, so ist:

$$I = e\frac{m^3}{h^3}\int_{v_{1,0}}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{C\,e^{\frac{(v_1^2+v_2^2+v_3^2)\,m}{2kT}} + 1}\, v_1\cdot dv_1 dv_2 dv_3. \qquad (10)$$

Wie Sommerfeld[1]) gezeigt hat, läßt sich das hierin vorkommende dreifache Integral in folgender Weise berechnen: v_2 und v_3 werden zunächst durch Polarkoordinaten ϱ und φ ersetzt:

$$\varrho = \sqrt{v_2^2 + v_3^2}; \quad \varrho\, d\varrho\, d\varphi = dv_2 dv_3.$$

Es ist dann:

$$I = 2\pi e\frac{m^3}{h^3}\int_0^{\infty}\varrho I_\varrho d\varrho, \qquad (11)$$

wenn die Integration nach φ (Grenzen 0 und 2π) ausgeführt wird und I_ϱ das Integral bedeutet:

$$I_\varrho = \int_{v_{1,0}}^{+\infty}\frac{v_1 dv_1}{\frac{1}{B}\,e^{\gamma v_1^2} + 1} \qquad (12)$$

mit den Abkürzungen $\gamma = \dfrac{m}{2kT}$ und $B = C\cdot e^{-\gamma\varrho^2}$.

Bei der Auswertung des Integrals für I_ϱ ist nun zu beachten, daß nach dem Wärmesatz von Nernst die Energie in keinem der drei Freiheitsgrade den Wert Null annehmen kann; es ist vielmehr mit einer Nullpunktsenergie zu rechnen, die durch die drei Geschwindigkeitskoordinaten u_1, u_2, u_3 gegeben sei. Es können dann nur die Energiedifferenzen

$$\xi^2 = v_1^2 - u_1^2, \quad \eta^2 = v_2^2 - u_2^2, \quad \zeta^2 = v_3^2 - u_3^2 \qquad (13)$$

verschwinden. Der Ersatz von v_1 durch ξ in I_ϱ ergibt:

$$I_\varrho = \int_{\xi_0}^{\infty}\frac{\xi d\xi}{\frac{1}{B^*}\cdot e^{\gamma\xi^2} + 1} \qquad (14)$$

mit der Abkürzung

$$B^* = C^* e^{-\gamma\varrho^2} = C e^{-\gamma\varrho^2}\cdot e^{-\gamma u_1^2}$$

oder nach ausgeführter Integration

$$I_\varrho = \frac{1}{2\gamma}\ln\left(1 + De^{-\gamma\varrho^2}\right) \qquad (15)$$

mit der Abkürzung

$$D = C^* e^{-\gamma\varrho_0^2} = C^*\cdot e^{-\frac{W-w}{kT}}, \qquad (16)$$

worin $W = \frac{1}{2}\,m\,v_{1,0}^2$ und $w = \frac{1}{2}\,m\,u_1^2$ ist. Wird der so gewonnene Wert für I_ϱ in das Integral $\int_0^{\infty}\varrho I_\varrho d\varrho$ eingesetzt und in ähnlicher Weise, wie oben, der Nullpunktsenergie Rechnung getragen, so ergibt die Integration nach ϱ folgenden Wert für den Glühelektronensättigungsstrom[1]):

$$I = \frac{2\pi em}{h^3}\cdot(kT)^2\cdot U_1\left(C^*\cdot e^{-\frac{W-w}{kT}}\right). \qquad (17)$$

Für Werte des Argumentes, die klein gegen 1 sind, was im vorliegenden Falle zutrifft, kann die Funktion $U_1(x)$ mit sehr guter Annäherung[1])

1) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1 bis 42, 1927.

1) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1 bis 42, 1927.

durch ihr Argument x ersetzt werden; es ist also:

$$I = \frac{2\pi e m k^2}{h^3} \cdot T^2 \cdot C^* \cdot e^{-\frac{W-w}{kT}}. \quad (18)$$

Im Grenzfalle, wo der Energieinhalt der Elementargebilde gleich der Nullpunktsenergie E_0 wird, muß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elementargebilde sich in diesem Zustand befindet, zur Sicherheit werden. Es muß also die Funktion $W(E) = C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$ für $E = E_0$ den Wert 1 annehmen. Hieraus folgt für die Konstante C^* der Wert 1. Für das Glühelektronenemissionsgesetz ergibt sich so die Beziehung:

$$I = \frac{2\pi e m k^2}{h^3} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{W-w}{kT}}. \quad (19)$$

Die hier durchgeführte Berechnung des Glühelektronenemissionsgesetzes (Richardson-Gesetzes), die nicht mehr die Annahme eines von vornherein im Metallinnern vorhandenen „freien" Elektronengases zugrunde legt, führt also zu einer Beziehung, die sich mit der von Sommerfeld für die Glühelektronenemission aufgestellten Beziehung deckt — bis auf den von Sommerfeld eingeführten Faktor G (Elektronendrall). Sie stimmt mit der von Dushman abgeleiteten Beziehung (und damit auch mit den Versuchsergebnissen) überein, wenn die Austrittsarbeit nach Dushman gleich der Differenz $W - w$ gesetzt wird. Auf diesen Unterschied, der in jüngster Zeit mehrfach[1]) erörtert ist, hat bereits Sommerfeld hingewiesen. Diese Differenz der „Austrittsarbeiten" erhält jedoch in der obigen Berechnung eine etwas andere Bedeutung, bedingt durch den Verzicht auf die Annahme eines von vornherein im Metall vorhandenen freien Elektronengases und der dadurch erforderlichen Umwertung der Fermibeziehung.

4. Vergleich mit den bisher üblichen Berechnungsweisen des Glühelektronenemissionsgesetzes (Richardson-Gesetzes).

Richardson[2]) ging bei der Berechnung des Glühelektronenemissionsgesetzes von der Anschauung eines von vornherein im Metallinneren vorhandenen „freien" Elektronengases aus. Er berechnete die Bahnen aller aus dem Metallinneren gegen die Oberfläche anlaufenden Elektronen sowie die Zahl und die Geschwindigkeit der Elektronen, die eine bestimmte Potentialschwelle zu überwinden vermögen. Die Berechnung stützte sich auf den Energiesatz und auf bestimmte Annahmen über die (statistische) Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Metallinneren (Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung). Die Streuungen der Glühelektronenemission wurden so auf Streuungen in der Geschwindigkeit der „freien" Elektronen im Metallinneren zurückgeführt.

Eine andere Berechnungsweise des Emissionsgesetzes, die auf H. A. Wilson[1]) zurückgeht und die von Schottky[2]) vervollkommnet wurde, ermittelte zunächst den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zwischen den in der festen Phase und den in der gasförmigen Phase befindlichen Elektronen oder mit anderen Worten: das Elektronendampfdruckgesetz. Aus der Gleichgewichtskonzentration c der Elektronen im Dampfraum unmittelbar über der festen Phase wurde dann der übergehende Elektronensättigungsstrom berechnet:

$$I = L \cdot c \cdot e \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad c = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{Lh^3} \cdot T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}} \quad (20)$$

(L Loschmidtsche Zahl, R Gaskonstante und μ freie Energie der Elektronen im festen Körper [je Mol]).

Auch dieser zweiten Berechnungsweise des Emissionsgesetzes liegt die Vorstellung eines im Metallinneren befindlichen „freien" Elektronengases zugrunde (was allerdings gelegentlich bestritten wird). Das im Dampfdruckgesetz auftretende Glied $e^{\frac{\mu}{RT}}$ gibt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dafür an, daß sich ein Elektron oder genauer ein Mol Elektronen im Dampfraum oder in der festen Phase befindet; es setzt also mit anderen Worten freie Elektronen im Metallinneren voraus.

Die unter dieser Annahme durchgeführte Berechnung des Glühelektronenemissionsgesetzes hat nun zu Widersprüchen mit den Beobachtungen insofern geführt, als der berechnete Wert der Konstanten A mit den gemessenen Werten nicht übereinstimmt. Die Vorstellung eines mit der festen Phase im Gleichgewicht stehenden Elektronengases außerhalb der Glühkathode zwingt nämlich zur nachträglichen Einfügung

1) E. Rother u. H. Bomke, Zeitschr. f. Phys. **86**, 231—240, 1933; **87**, 806—809, 1934; A. Sommerfeld, Naturwiss. **22**, 49—52, 26. Jan. 1934; vgl. auch W. Schottky in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, Teil 2, S. 56 bis 62.

2) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 286, 1901; Phil. Trans. (A) **201**, 497—549, 1903.

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. (A) **202**, 243 bis 275, 1903.

2) W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 529—532, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 113—155, 1920; Zeitschr. f. Phys. **14**, 63—106, 1923; **34**, 645—675, 1925.

eines viel erörterten[1]) Faktors $(1-r)$ in das Emissionsgesetz, worin r den Reflexionskoeffizienten der Elektronen beim Wiedereintritt in die feste Phase darstellt. Nach den bisher vorliegenden Messungen[2]) über das Reflexionsvermögen von langsamen Elektronen an Metalloberflächen sollte man einen hohen Wert von r ($r \sim 50$ Proz.) erwarten; aus der guten Übereinstimmung zwischen den gemessenen A-Werten mit dem von Dushman auf Grund der Vorstellung, daß die Glühelektronenemission ein Verdampfungsvorgang sei, aber ohne den Faktor $(1-r)$, berechneten Wert $A = 60{,}2$ Amp/cm^2 grad^2 müßte man aber schließen, daß eine Elektronenreflexion beim Wiedereintritt in die Glühkathode nicht in nennenswerter Weise stattfindet. Hierzu kommt noch folgende weitere Schwierigkeit für die Annahme eines freien Elektronengases im Metallinneren: Freie Elektronen im Inneren der Metalle müßten einen Anteil an der spezifischen Wärme haben; ein solcher ist aber nach den vorliegenden Beobachtungen nicht zu erkennen.

In jüngster Zeit ist es nun Sommerfeld[3]) gelungen, diese beiden Widersprüche durch Anwendung der Fermi-Paulistatistik (Fermi-Diracstatistik mit Pauliverbot) auf das Elektronengas im Metallinneren zu beseitigen. Befolgen die Elektronen im Metallinneren das Fermigeschwindigkeitsverteilungsgesetz:

$$f(v) = \frac{1}{\frac{1}{C} \cdot e^{\frac{E}{kT}} + 1}, \qquad (21)$$

so liefert eine Berechnungsweise, die sich der von Richardson ursprünglich gegebenen anschließt, das Elektronenemissionsgesetz in der Form:

$$I = \frac{2\pi e m k^2 \cdot G}{h^3} T^2 \cdot e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}. \qquad (22)$$

Hierin bedeuten C eine Konstante, E die gequantelte Energie des Elektrons, W_a die äußere Austrittsarbeit, W_i die innere Austrittsarbeit und G das statistische Gewicht eines herausgegriffenen Quantenzustandes. Dem Elektron werden ein Drehimpuls und ein magnetisches Moment mit zwei möglichen Orientierungen in einem Magnetfeld zugeschrieben; dementsprechend wäre im vorliegenden Falle für G der Wert 2 einzusetzen. Die innere Austrittsarbeit W_i entspricht nach Sommerfeld dem Druck des Elektronengases im Metallinneren. Für die Konstante A im Emissionsgesetz erhält man so den Betrag $A = 120{,}4$ Amp/cm^2 grad^2. Eine Übereinstimmung mit dem durch die Versuche an reinen Metallen ermittelten Wert von A läßt sich nun erreichen[1]), wenn man auf die Vorstellung eines mit der festen Phase im Gleichgewicht stehenden Elektronengases außerhalb der Glühkathode zurückgreift und den Faktor $(1-r)$ einführt, für den hier ein Wert $1/2$ einzusetzen wäre, der einem Reflexionsvermögen von 50 Proz. entsprechen würde.

Durch die Untersuchungen von Sommerfeld sind also die bekannten zwei Widersprüche, auf die die Elektronentheorie der Metalle zunächst führte, beseitigt. Die obigen Ausführungen zeigen, daß die Vorstellung eines von vornherein im Metallinneren vorhandenen „freien" Elektronengases keine notwendige Voraussetzung der grundlegenden Arbeit von Sommerfeld ist; man kann auf diese Vorstellung verzichten (wenigstens soweit, wie es das Glühelektronenemissionsgesetz betrifft); die Endergebnisse der Arbeit von Sommerfeld werden hierdurch nicht nennenswert beeinflußt. Die Fermistatistik des Elektronengases mit dem Pauliverbot, das bisher noch jeder tieferen theoretischen Begründung entbehrt[2]), ist dann durch eine Statistik andersartiger Vorgänge zu ersetzen, nämlich durch eine Statistik der Energieschwankungen zwischen Nachbaratomen innerhalb eines metallischen festen Körpers und der dadurch bedingten Elektronenablösung. Die Vorstellung eines mit der festen Phase im Gleichgewicht stehenden Elektronengases außerhalb der Glühkathode kommt in Fortfall und gleichzeitig auch der Zwang, die Elektronenreflexion zur Kompensation des Elektronendralles einzuführen, um einen Wert für die Konstante A zu erhalten, der mit den Messungen im Einklang steht. Es ergibt sich so die Möglichkeit, die Abweichungen der Konstanten A des Emissionsgesetzes vom berechneten Sollwert, die man bei inhomogenen Kathodenwerkstoffen beobachtet, unter neuen Gesichtspunkten zu erörtern, was späteren Überlegungen[3]) vorbehalten bleiben mag.

1) O. W. Richardson, Emission of electricity from hot bodies, 2. Aufl., S. 55; W. Schottky in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XIII, Teil 2, S. 38–40; L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **46**, 833–855, 1928.

2) A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995–1026, 1911; C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **16**, 560–569, 1933.

3) A. Sommerfeld, Naturwiss. **15**, 825–832, 1927; **16**, 374–381, 1928; Zeitschr. f. Phys. **47**, 1–42, 43–63, 1928; Zeitschr. d. VDI. **74**, Nr. 19, 1930.

1) R. H. Fowler, Statistische Mechanik (deutsch von O. Halpern u. E. Smereker), Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1931, S. 249.

2) Vgl. M. v. Laue in E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil 1, S. 53, letzter Absatz unten.

3) Es wird dann auch auf die nach Abschluß vorliegender Arbeit erschienenen Veröffentlichungen von A. L. Reimann, Nature **133**, Nr. 3370, S. 833, 2. Juni 1934, und J. A. Becker u. W. H. Brattain, Phys. Rev. **45**, 694–705, 15. Mai 1934, näher eingegangen werden.

5. Zusammenfassung.

Das Glühelektronenemissionsgesetz (Richardson-Gesetz) war bisher unter der Annahme eines von vornherein im Metallinneren vorhandenen „freien" (d. h. durch keinerlei atomistische Kräfte und Bindungen beeinflußten) Elektronengases berechnet, und zwar zunächst unter der Voraussetzung von Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen. In jüngster Zeit hat nun Sommerfeld bewiesen, daß zur Berechnung des Glühelektronenemissionsgesetzes nicht die Maxwellstatistik, sondern die Fermistatistik zu verwenden ist. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, ist dieses Ergebnis der grundlegenden Arbeit von Sommerfeld unabhängig von der Annahme eines von vornherein im Metallinneren vorhandenen freien Elektronengases.

Verzichtet man auf diese Vorstellung eines von vornherein vorhandenen „freien" Elektronengases, so kann die Glühelektronenemission nur als Elektronenabspaltung seitens der Oberflächenatome angesehen werden, die durch Energieschwankungen hervorgerufen wird, die auf einem Energieaustausch der Atome untereinander beruhen. Die Statistik dieser Energieschwankungen führt zu der bekannten Fermibeziehung, die demnach richtiger als Energieverteilungsgesetz anzusprechen ist. Die Fermibeziehung gilt für homogene feste Körper und muß bei allen den Erscheinungen von wesentlicher Bedeutung sein, bei denen ein Energieaustausch zwischen benachbarten Atomen eine entscheidende Rolle spielt, insbesondere also bei der Glühelektronenemission. Legt man dieses Energieverteilungsgesetz zugrunde und weiter die von Planck entwickelte Anschauung, daß ein Elementargebilde (Atom), bestehend aus einem Elektron und dem Restatom, ein Oszillator mit drei Freiheitsgraden für die Energieaufnahme ist, wobei der Energieinhalt in jedem Freiheitsgrad ein ganzzahliges Vielfaches des Wirkungsquantums sein muß, so gelingt es, das Glühelektronenemissionsgesetz zu berechnen, ohne von der Vorstellung eines von vornherein im Metallinneren vorhandenen „freien" Elektronengases Gebrauch zu machen. Das so ermittelte Glühelektronenemissionsgesetz gleicht dem von Sommerfeld aufgestellten Gesetz, jedoch unter Fortfall des Faktors 2 für den Elektronendrall und des Faktors $(1 - r)$ für die Elektronenreflexion. Für die Elektronenaustrittsarbeit ergibt sich, wie bei Sommerfeld, ein zweigliedriger Ausdruck; das zweite subtraktive Glied wird auf die Nernstsche Nullpunktsenergie zurückgeführt.

(Eingegangen 17. Mai 1934.)

Photographische Untersuchungen an Positronen.

Von L. Bewilogua und K. R. Dixit.

Seit der Entdeckung des Positrons sind viele Untersuchungen zur Erforschung seiner Eigenschaften veröffentlicht worden[1]). Obwohl die Wilsonkammer-Methode bei weitem die beste ist zum Nachweis seiner Existenz und zum Studium seiner Ionisierung, ist sie doch zur Untersuchung gewisser Eigenschaften, wie z. B. der Absorption, weniger geeignet. Thibaud[2]) hat eine geistreiche Methode angegeben, die Strahlen zu fokussieren und zu photographieren. Indessen braucht er dazu starke Magnetfelder (10000 Gauß) und vor allem ist seine Strahlung notwendig inhomogen. Wir haben versucht, mit einfachen Mitteln (2000 bis 3000 Gauß) zu arbeiten und dabei bei einer Aufnahme für einen großen Energiebereich zugleich die Verhältnisse bei den einzelnen Geschwindigkeiten zu studieren.

Apparatur.

Die Apparatur war im wesentlichen der von Rutherford und Mitarbeitern[3]) für die Untersuchung der sekundären β-Strahlung entwickelten nachgebildet. Dabei fallen die γ-Strahlen auf eine Metallfolie, erzeugen dort sekundäre β-Strahlen, die im Magnetfeld auf eine photographische Platte oder einen Film abgelenkt werden. In unserem Fall ist ein Film auch auf der anderen Seite angebracht, um die positiven Teilchen zu beobachten. Die ganze Apparatur liegt dauernd an einer Ölpumpe, um den Druck kleiner als 1 mm Quecksilber zu halten. Das Magnetfeld wurde durch einen großen Duboismagneten erzeugt, die Feldstärken lagen zwischen 2000 und 3000 Gauß bei einem Abstand der Polschuhe (80 mm Durchmesser) von 40 mm. Als γ-Strahlenquelle diente ein in Glas eingeschmolzenes Radiumpräparat (9 mg $RaBr_2$), welches in der üblichen Weise mit Glimmer verschlossen war, so daß die Emanation praktisch die gleiche räumliche Konzentration hat wie das $RaBr_2$. Die bei uns hauptsächlich wirksamen γ-Strahlen haben also nach der Tabelle im Rutherford-Chadwick-Ellis[4]) (S. 365) folgende Energien: 1,39, 1,43, 1,78 und 2,22 Millionen e-Volt (MeV).

1) Vgl. P. M. S. Blackett, Nature **132**, 917, 1933. — K. Darrow, Rev. Sci. Inst. **4**, 263, 427, 1933; **5**, 115, 1934. — P. Kunze, Physik. Zeitschr. **34**, 849, 1933.

2) J. Thibaud, C. R. **198**, 562, 1933; Phys. Rev. **45**, 781, 1934.

3) E. Rutherford, H. Robinson u. W. F. Rawlinson, Phil. Mag. **28**, 281, 1914.

4) E. Rutherford, J. Chadwick u. W. Ellis, Radiations from Radioactive Substances. Cambridge 1930.

Die verschiedenen Folien, in denen die Teilchen erzeugt werden sollen, dienen zugleich als Filter für die primäre β-Strahlung, soweit diese nicht bereits im Glas absorbiert worden war. Eine effektive Schichtdicke von 0,55 mm Blei absorbiert bereits die überwiegend vorhandene β-Strahlung. Die Belichtungszeiten waren bei den Untersuchungen über die Ausbeuteverhältnisse etwa $1^1/_2$ Stunden, bei den Absorptionsversuchen etwa $2^1/_2$ Stunden.

Die primäre γ-Strahlung wurde durch Blei von der Dicke 2,5 cm vom Film abgehalten, aber trotzdem konnte noch ein Teil der härtesten Komponenten (Halbwertsdicke 1,3 cm *Pb*) durchdringen und ergab in der Versuchszeit eine deutlich erkennbare Schwärzung.

Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer photometriert und mit Schwärzungskeilen in absolute Schwärzung umgewertet. Um die von den Elektronen bzw. Positronen herrührende Schwärzung zu bekommen, muß dann noch die aus den Aufnahmen ohne Feld entnommene Schwärzung, die auf Grund von Kontrollversuchen als von der γ-Strahlung herrührend nachgewiesen war, abgezogen werden. Für die weitere Auswertung der Ergebnisse wird dann die Annahme gemacht, daß die Schwärzung für positive und negative Teilchen in der gleichen Weise der Teilchenzahl proportional ist[1]).

Zur Untersuchung der Absorption wurden die *Ag*- bzw. *Pb*-Folien in einem Abstand von etwa 1 mm über dem photographischen Film angebracht in der Weise, daß die eine Hälfte des Films die Schwärzung nach Durchgang durch den Absorber registriert, während die andere die normale Schwärzung zeigt. Die Absorberfolie wirkt für die oben erwähnte primäre γ-Strahlung als Rückstrahlverstärker, im Abstand von 1 mm ist diese Wirkung nach unseren Erfahrungen viel schwächer als bei unmittelbarem Kontakt. Außerdem wird durch diese Anordnung erreicht, daß infolge des quadratischen Entfernungsgesetzes an jeder Stelle des Films im wesentlichen nur die der zugehörigen Teilchengeschwindigkeit entsprechende sekundäre Wellenstrahlung auftrifft.

Um die Genauigkeit der Methode abzuschätzen, sei angegeben, daß die Geschwindigkeit wegen der endlichen Größe des Raumwinkels etwa auf $\pm$ 5 Proz. definiert ist. Die Intensitäten werden durch Differenzbildung ermittelt, deshalb sind die Fehler der Einzelmessung für die Ausbeutebestimmung etwa $\pm$ 10 Proz. Für die Absorptionswerte ist eine weitere Differenzbildung nötig, so daß der Fehler der Einzelmessung noch größer sein könnte; wie man aus der inneren Übereinstimmung (Fig. 2 und 3) sieht, ist der Fehler des Mittelwertes wesentlich kleiner.

Ausbeutemessungen.

Die Aufnahmen ergeben gleichzeitig die Ausbeuten an Elektronen und Positronen für verschiedene Geschwindigkeiten, und zwar je nach der verwandten Feldstärke von 0,4 bis 0,9 MeV bzw. 0,6 bis 1,2 MeV. Um sicher zu sein, daß wirklich Positronen beobachtet werden, wurde einmal die Veränderung der Kurvenform als Funktion der Feldstärke untersucht, dabei mußten die erhaltenen Kurven durch eine Maßstabsänderung ineinander übergeführt werden können; andererseits wurde auch die Gesamtausbeute an Teilchen in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich ermittelt, diese muß unabhängig von der Feldstärke sein. Beides wurde in der Tat beobachtet. Alle Versuche ergaben auch mit kommutiertem Feld übereinstimmende Ergebnisse.

Wir geben in Fig. 1 (ausgezogene Kurve!) eine charakteristische Kurve, die an Blei von 0,31 mm Dicke beobachtet wurde. Man sieht sofort, daß für die von uns allein beobachtbaren, etwa in der γ-Strahlrichtung weggehenden Teilchen mehr Partikeln mit kleineren Geschwindigkeiten erzeugt werden als mit großen, und zwar gilt dies in der gleichen Weise für Positronen und Elektronen, so daß das Verhältnis

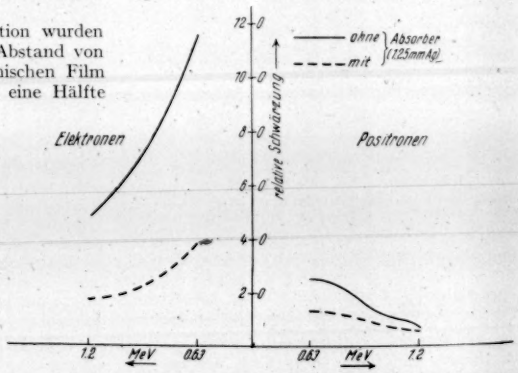


Fig. 1. Geschwindigkeitsverteilung der in *Pb* (0,31 mm) ausgelösten Positronen bzw. Elektronen vor und nach Durchgang durch einen Absorber $\left(1{,}31\ \frac{g}{cm^2}\ Ag\right)$.

[1]) Vgl. dazu: J. Thibaud und F. Dupré La Tour, C. R. **198**, 805, 1934.

Positronen zu Elektronen für alle Geschwindigkeiten praktisch den gleichen Wert ergibt. Die größtmögliche Geschwindigkeit, die für Positronen noch auftreten kann, entspricht 2,22 MeV $= 2mc^2$, d. h. 1,2 MeV. Diese kann mit unserer Anordnung gerade noch beobachtet werden. Für schnellere Elektronen, die an sich noch möglich sind, haben wir uns nicht interessiert, da es uns gerade auf das Verhältnis von Teilchen gleicher kinetischer Energie ankommt.

Dieses Verhältnis ergibt sich als unabhängig von der Dicke der Schicht, in der die Teilchen erzeugt werden (bei *Pb* wurde von 0,3 bis 0,6 mm Dicke untersucht). Selbstverständlich ist dabei Voraussetzung, daß die primären β-Teilchen nicht durchkommen können, d. h. daß die effektive Dicke von Glimmer, Glas und Folie größer ist als 0,55 mm *Pb*.

Bei *Pb* ergab sich im Mittel aus 62 Aufnahmen (verschiedene Dicke, Feldstärke und Feldrichtung) für unsere *Ra-Em*-γ-Strahlung der Wert:

$$\left(\frac{\text{Pos}}{\text{El}}\right)_{Pb} = 0{,}185 \pm 0{,}02.$$

Entsprechende Versuche an Silber (27 Aufnahmen) ergaben

$$\left(\frac{\text{Pos}}{\text{El}}\right)_{Ag} = 0{,}10 \pm 0{,}01.$$

Bei *Al* erhielten wir aus 10 Aufnahmen

$$\left(\frac{\text{Pos}}{\text{El}}\right)_{Al} = 0{,}015 \pm 0{,}005.$$

Ausbeutenverhältnisse wurden schon von verschiedener Seite[1]) besonders für härtere γ-Strahlung angegeben; im allgemeinen liegen die Werte niedriger als bei uns, besonders wenn man noch die starke Abhängigkeit von der Frequenz der primären γ-Strahlung in Betracht zieht. Am ausführlichsten ist die Arbeit von Chadwick, Blackett und Occhialini[1]), die mit *ThC''*-γ-Strahlung (1,6, 1,8 und 2,6 MeV) für Blei 0,12 bis 0,15 finden.

Zwischen den Angaben der anderen Autoren und unseren besteht insofern ein Unterschied, als wir das Verhältnis für Elektronen und Positronen gleicher kinetischer Energie und aus einem ganz bestimmten gleichen Raumwinkel angeben, während sie auf Grund ihrer Beobachtungsmethode Elektronen noch mit einrechnen, die größere kinetische Energie besitzen als $h\nu - 2mc^2$ und außerdem Teilchen vergleichen, die aus einem größeren und nicht unter allen Umständen gleichen Winkelbereich stammen.

Das Ausbeuteverhältnis nimmt, wie es auch zu erwarten war, etwa proportional Z zu.

Absorptionsversuche.

Mit der im experimentellen Teil beschriebenen Anordnung wurden Absorptionsversuche mit *Ag* und *Pb*-Folien gemacht. Fig. 1 zeigt neben der schon beschriebenen ausgezogenen Kurve gestrichelt eine für die Schwärzung nach Durchgang durch den Absorber $\left(1{,}31\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}\,Ag\right)$ charakteristische Kurve. Wir haben solche Kurven für die beiden Stoffe in einem größeren Dickenbereich (Ag: 0,06 bis 1,6 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$ und *Pb*: 0,08 bis 1,62 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$) aufgenommen, um zu Absorptionskurven zu gelangen. Man muß dazu von Punkt zu Punkt für beide Teilchenarten das Verhältnis $\frac{\text{durchgehende Intensität}}{\text{primäre Intensität}}$ bilden und erhält damit die Durchlässigkeit in Prozent für Teilchen bestimmter Energie. Fig. 2a zeigt das

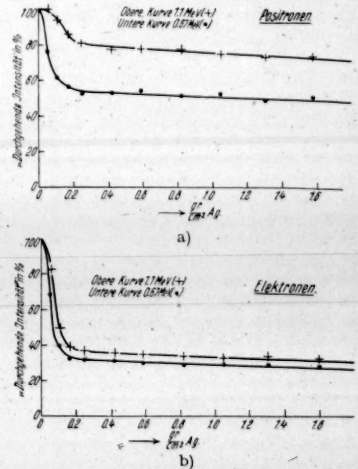


Fig. 2. Absorptionskurven von Positronen (a) und Elektronen (b) in *Ag*.

Ergebnis für *Ag* und Positronen, Fig. 2b für Kathodenstrahlen, dabei stellt die obere Kurve (+) die Werte für Teilchen der höchsten Geschwindigkeit (1,1 MeV) dar, die untere (·) für solche von 0,67 MeV. Fig. 3 gibt die Ergebnisse an *Pb*, die obere Kurve stellt hier die Werte für Positronen, die untere für Kathodenstrahlen

1) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. (A) **144**, 253, 1934. — L. Meitner u. K. Philipp, Naturw. **21**, 286, 468, 1933. — C. D. Anderson u. S. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **43**, 1034, 1934. — J. Curie u. F. M. Joliot, C. R. **196**, 1105, 1581, 1885, 1933. — M. Grinberg, C. R. **197**, 318, 1933.

dar, und zwar sind diese hier für eine mittlere Energie (0,88 MeV) eingetragen, die Größe der Änderung mit der Geschwindigkeit nach oben und unten ist durch einen Pfeil angedeutet.

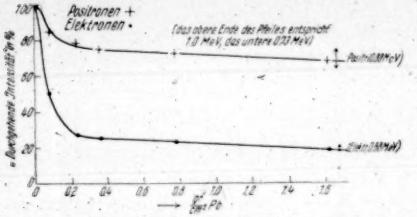


Fig. 3. Absorptionskurven von Positronen bzw. Elektronen in *Pb*.

Vergleicht man unsere Ergebnisse an Kathodenstrahlen mit Ionisationsmessungen, wie sie im Rutherfordschen Buch[1]) angegeben werden (S. 414 ff.), so findet man bei kleinen Absorberdicken gute Übereinstimmung, bei größeren Dicken müssen wegen der größeren photographischen Wirksamkeit der Sekundärstrahlen natürlich Unterschiede auftreten. Auf Grund dieser Übereinstimmung wird man auch unsere Positronenmessungen als verläßlich ansehen können.

Beide Kurven zeigen am Anfang den bekannten steilen Abfall, und gehen dann bei etwa 0,3 $\frac{g}{cm^2}$ in einen fast geraden Teil über, dessen Neigung für Elektronen und Positronen etwa gleich ist. Die Absolutwerte der Durchlässigkeit liegen aber bei den Positronen wesentlich höher (zwei- bis dreimal). Bei beiden Teilchenarten ergeben die höheren Geschwindigkeiten größere Schwärzung, im geraden Teil etwa 10 bis 20 Proz. für den Geschwindigkeitsbereich von 0,7 bis 1,1 MeV.

Der gerade Teil der Kurve ist durch sekundäre Wellenstrahlung hervorgerufen, deren mittlere Wellenlänge aus der Neigung abgeschätzt werden kann. Die Stelle des Einsatzes bei etwa 0,3 bis 0,4 $\frac{g}{cm^2}$ ist bei den Kathodenstrahlen mit den Reichweiten durchaus verträglich. Die für die von den Elektronen erregte Strahlung zu erwartende mittlere Wellenlänge entspricht für unsere Teilchen etwa 0,4 bis 0,6 MeV. Da unsere Kurven für Positronen und Elektronen etwa gleichen Charakter haben, wird man erwarten, daß die kinetische Energie der Positronen in gleicher Weise in Strahlung umgesetzt wird wie die der Elektronen. Die Positronen haben außer ihrer kinetischen Energie noch eine innere Energie $2mc^2$, die beim Zerstrahlungsprozeß aller Wahrscheinlichkeit nach zwei Lichtquanten von etwa 0,5 MeV entstehen läßt. Deshalb kann man erwarten, daß einmal die mittlere Neigung unserer Kurven in beiden Fällen etwa einer Wellenlänge von 0,4 bis 0,6 MeV entsprechen sollte (0,5 MeV Vernichtungsstrahlung; 0,4 bis 0,6 MeV Bremsstrahlung), und außerdem, daß der Absolutbetrag der Intensität pro Teilchen bei den Positronen etwa zwei- bis dreimal größer sein sollte. In der Tat wurde beobachtet, daß die Neigung etwa diesem Wellenlängengebiet entspricht und daß die Wellenstrahlungsintensität pro Teilchen für die Positronen etwa dreimal größer ist.

Bis jetzt liegen Absorptionsversuche von Positronen nur vor von Thibaud[1]), der ebenfalls eine photographische Methode verwandt hat, und von Joliot[2]), der sich allerdings nur für die Absorption der Wellenstrahlung interessiert hat (Untersuchung mit Geiger-Müller-Zähler). Beide fanden für die Wellenlänge der Sekundärstrahlung Werte zwischen 0,4 und 0,6 MeV. Hingegen findet Thibaud, daß bei *Pt* die pro Teilchen gerechnete Schwärzung durch die Sekundärstrahlen der Positronen ungefähr 40 mal größer ist als die durch die Elektronensekundärstrahlung. Wir haben gefunden, daß dieses Verhältnis etwa 3 ist, jedoch mit wachsender Energie und wachsendem Z anzusteigen scheint.

Seine Messungen bei Dicken kleiner als die Reichweite kann man nicht ohne weiteres mit den Rutherfordschen Werten vergleichen, da seine Elektronen und Positronen notwendig inhomogen sind. Da er die Teilchen mit *RdTh*-γ-Strahlen erzeugt, sollte man indessen erwarten, daß er mit ziemlich schnellen Elektronen gearbeitet hat, während seine Durchlässigkeitswerte im Gebiet kleiner Dicken mit den Werten für recht langsame Elektronen vergleichbar sind. Zur Erklärung dieser Diskrepanz könnte man vielleicht vermuten, seine Annahme, daß die Teilchen, die im Feld Spiralen durchlaufen, den Absorber geradlinig durchqueren, sei nicht gerechtfertigt.

Zusammenfassung.

Eine photographische Methode zum Nachweis von Positronen wird beschrieben. Es werden die Ausbeuten von Positronen ermittelt. Schließlich werden Absorptionsmessungen von Elektronen und Positronen an *Ag* und *Pb* mitgeteilt und diskutiert.

Herrn Prof. Dr. P. Debye sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

1) E. Rutherford, J. Chadwick u. W. Ellis: Radiations from Radioactive Substances, Cambridge 1930.

1) J. Thibaud, C. R. **198**, 562, 1933 und Phys. Rev. **45**, 781, 1934.

2) F. Joliot, C. R. **198**, 81, 83, 1934.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 1. August 1934.)

Über Entladungsformen in gasgefüllten Photozellen.

Von Franz Rother und Hans Bomke.

Es wird über eine Leuchterscheinung in gasgefüllten Photozellen berichtet, die weit unterhalb der Zündspannung der Zelle beobachtet werden kann. Diese ist nicht im Sinne einer Glimmentladung als selbständige Entladung aufzufassen, sondern vielmehr als eine stete Begleiterscheinung einer jeden Verstärkung eines primären Elektronenstromes durch Stoßionisation anzusehen. Es erweist sich, daß diese Erscheinung unabhängig von der durch besondere Anodenformen oder -anordnungen bedingten speziellen Feldverteilung ist. Alle bei einer gasgefüllten Photozelle auftretenden Entladungsformen werden in einem einheitlichen Schema dargestellt.

Photoelektrische Zellen mit Gasfüllung wurden erstmalig von Elster und Geitel angegeben[1]). Die in solchen Zellen statthabenden Vorgänge sind in der Folgezeit vielfach untersucht worden und können heute prinzipiell als geklärt angesehen werden. Durch die im letzten Jahrzehnt einsetzende Entwicklung der Photozellen für alle Gebiete der Technik sind jedoch die in der Photozelle auftretenden Erscheinungen von neuem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Insbesondere erstreckten sich diese auf die Erforschung von Vorgängen, die beim Arbeiten in der Nähe des Glimmgebietes bei gasgefüllten Photozellen auftreten.

Im Gegensatz zu den sog. Hochvakuum-Photozellen, bei denen der Photostrom im Sättigungsgebiet unabhängig von der an der Zelle liegenden Spannung wird, nimmt er bei gasgefüllten Zellen mit steigender Anodenspannung stetig zu. Bei richtiger Wahl des Fülldruckes läßt sich so eine Verstärkung des primär ausgelösten Photostromes um über eine Größenordnung erreichen. Seit J. S. Townsend[2]) hat man sich diesen Verstärkungsvorgang folgendermaßen vorzustellen:

Die an der Photokathode primär ausgelösten Elektronen erhalten durch die Hilfsspannung eine solche Geschwindigkeit, daß sie imstande sind, das Füllgas zu ionisieren, so daß der Photostrom um diesen zusätzlichen Ionenstrom verstärkt wird. Der sich so abspielende Vorgang stellt eine unselbständige Entladung dar. Bei Erreichung der Zündspannung wird die Gasionisation so stark, daß nunmehr eine selbständige Entladung einsetzt, die mit dem Auftreten der bekannten Glimmentladungsleuchterscheinung verbunden ist.

Seit den Versuchen von Franck und Hertz über Gasionisation durch Elektronenstoß sowie auch aus den gesamten spektroskopischen Erfahrungen ist bekannt, daß beim Auftreten von Ionisationsvorgängen in Gasen auch Lichterscheinungen beobachtet werden. Da nun bisher an gasgefüllten Photozellen unterhalb der Zuendspannung keinerlei Lichtemission festgestellt worden war, obwohl in diesem Gebiet der Zellencharakteristik bereits eine beträchtliche Gasionisation, entsprechend der auftretenden Verstärkung des Photostromes, statthat, mußte man annehmen, daß sich diese Leuchterscheinung bisher der Beobachtung entzogen hatte.

Aus dem Fehlen dieser Leuchterscheinung wäre aber zu folgern, daß die Vorgänge der Bildung und Rekombination von Ionen in gasgefüllten Photozellen unterhalb der Zuendspannung nach einem von den üblichen Vorstellungen abweichenden Mechanismus verliefen. Auch das Auftreten von Stößen zweiter Art in der bisher beobachteten Form ebenso wie das mögliche Vorhandensein metastabiler Zustände wären keine ausreichende Erklärung für das Fehlen der erwähnten Leuchterscheinung. Aus diesem Grunde erschien es uns von prinzipieller Wichtigkeit, die Entladungsvorgänge unterhalb der Zündspannung in einer gasgefüllten Photozelle näher zu untersuchen.

Wenn sich das fragliche Leuchten wegen der normalerweise geringen Photoströme bisher der Beobachtung entzogen hat, so mußte die Frage nach seiner Existenz durch eine wesentliche Steigerung der Photoströme unter entsprechenden Versuchsbedingungen entschieden werden können. Eine solche Erhöhung des Photostromes kann auf zweifache Weise herbeigeführt werden. Es ist möglich, die an die Zelle angelegte Hilfsspannung bei konstant gehaltener, normaler Beleuchtung bis unmittelbar unter das Zündpotential zu steigern, wobei der in diesem Gebiet sehr steile Anstieg der Stromspannungscharakteristik zur Erzielung des starken Photostromes benutzt wird. Andererseits kann man auch bei verhältnismäßig niedriger Spannung nur durch genügende Steigerung der Belichtung einen entsprechend starken Photostrom erhalten, wobei naturgemäß zum Nachweis der fraglichen Leuchterscheinung die benutzte Hilfsspannung mindestens gleich der Ionisierungsspannung des Füllgases sein muß. Zur Erzielung einer möglichst starken Ionisation unterhalb der Zündspannung ist es außerdem zweckmäßig, eine

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **42**, 564, 1891; **48**, 625, 1893; **52**, 434, 1894.
2) J. S. Townsend, The Theory of Ionisation of Gases by Collision. London, 1910.

Photokathode mit hoher Emission zu wählen; es kamen dafür nur Zellen mit sog. Alkalikunstschichten in Frage, die uns die Firma Otto Preßler in Leipzig, zum Teil nach eigenen Angaben hergestellt, zur Verfügung stellte. Die Zellen unterschieden sich sowohl hinsichtlich der Photokathodenschichten als auch nach Anordnung und Formgebung der Anoden und der dadurch bedingten, verschiedenen Feldverteilung wesentlich voneinander. Es wurden auch verschiedene Gasfüllungen benutzt, jedoch in der Weise, daß für die Feststellung eines eventuellen Einflusses verschiedener Anodenformen und -anordnungen die Gasfüllung der zu vergleichenden Zellen dieselbe war. Durch Variieren der Beleuchtungsstärke bei konstant gehaltener Hilfsspannung oder durch Spannungsänderung bei konstant gehaltener Lichtstärke konnten beide Meß- bzw. Beobachtungsmethoden in empfindlichster Weise auf das Aufsuchen der fraglichen Leuchterscheinung abgestimmt werden. Mehrere Meßinstrumente in geeigneter Schaltung gestatteten alle Gebiete der Stromspannungscharakteristik ineinander übergreifend darzustellen. Die Beleuchtungsstärke wurde dabei in jedem Falle mit Hilfe eines Sperrschichtzellenphotometers nachgemessen.

Durch stufenweises Herantasten mittels der kombinierten Methoden an die Grenze der kritischen Zündspannung gelang es, die fragliche Leuchterscheinung nachzuweisen, die sich offenbar infolge Überstrahlung durch das auf die Photozelle fallende Licht bisher der Beobachtung entzogen hatte. Die Leuchterscheinung ließ sich für jede Beobachtungskombination nachweisen, sofern nur die Hilfsspannung etwas über dem Ionisierungspotential lag. Es war dabei für unsere Darlegungen bemerkenswert, daß die Stromstärken, bei denen das Leuchten auftrat, die gleichen waren, gleichgültig ob man die Beleuchtungsstärke bei konstant gehaltener Spannung variierte oder den umgekehrten Weg verfolgte. Das Leuchten durfte demnach in beiden Fällen auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sein. Da die beobachtete Leuchterscheinung, die sich von einer kritischen Stromstärke an als ein diffuses, das ganze Zelleninnere erfüllendes Licht darstellt, nur von der Stärke des in der Zelle fließenden Stromes und nicht merklich von der benutzten Hilfsspannung abhängig ist und da der sie bedingende Stromdurchgang alle Eigenschaften der normalen, unselbständigen Townsendentladung aufweist, muß das beobachtete Leuchten als die gesuchte Erscheinung angesprochen werden.

Es ist weiter mit dem Gang dieser Beobachtung gezeigt, daß die Vorgänge im Innern einer gasgefüllten Photozelle nicht im Widerspruch stehen mit den sonst bei der Ionisierung von Gasen statthabenden Vorgängen.

Fig. 1 zeigt an Hand einer durchgemessenen Zellencharakteristik die Einreihung der beobachteten Leuchterscheinung in die normale Darstellung der in gasgefüllten Photozellen auftretenden Entladungsvorgänge. In Zone 1 treten

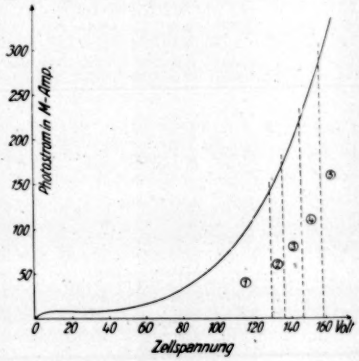


Fig. 1.

außer dem verstärkten normalen Photostrom keine weiteren Erscheinungen oder Vorgänge auf, die zu der beschriebenen Leuchterscheinung in Beziehung stehen; diese liegt vielmehr in diesem Gebiete noch unterhalb der Empfindlichkeitsschwelle des Auges. Der Photostrom ist in Zone 2 dann so stark geworden, daß er zu einer Schädigung der benutzten Alkalikunstschichten führte, die sich zunächst nur in einer Herabminderung der Stromausbeute äußert. Um eindeutige Meßwerte zu erhalten, muß in diesem Gebiet kurzzeitig beobachtet werden. Im Gebiet 3 tritt der beschriebene Leuchtvorgang auf, die Gefahr für die Zellenkonstanz bleibt bestehen. Wird die Beleuchtung genügend hoch gewählt, so kann in Zone 4 bereits bei einer Spannung, die an sich noch unter der Zündspannung liegt, trotzdem eine Zündung eintreten[1]). Naturgemäß hat die dadurch eingeleitete reine Glimmentladung nichts mehr mit der fraglichen Leuchterscheinung zu tun. Zone 5 beschreibt das Gebiet der reinen Glimmentladung; die Zelle zündet bereits im Dunkeln nur durch die angelegte Spannung.

Es erwies sich bei diesen Versuchen, daß die in der Fig. 1 gegebene Zonendarstellung an allen Zellen in gleicher Weise auftritt, unabhängig

1) L. R. Koller u. H. A. Breeding, Gen. El. Rev. **31**, 376, 1928.

von der speziellen Form der Elektroden, insbesondere Anoden. Damit wird eine naheliegende mehr praktische Fragestellung, ob es prinzipiell möglich ist, durch besondere Konstruktion und Ausgestaltung von Anoden, gasgefüllte Photozellen ohne Schädigung in größter Nähe des Glimmgebietes zu betreiben, in negativem Sinne entschieden.

Wie schon oben bemerkt, ist für das Eintreten der beschriebenen Leuchterscheinung nicht die an die Zelle gelegte Vorspannung, sondern die Stärke des durch die Zelle fließenden Stromes maßgebend. Es war daher naheliegend zu untersuchen, ob nicht auch die anderen in der Fig. 1 dargestellten Zonen in ähnlicher Weise von der Strombelastung abhängen, dergestalt, daß diese Erscheinungen erst bei kritischen Stromstärken auftreten. Unsere diesbezüglichen Messungen haben dies in der Tat gezeigt.

Die in Fig. 2 dargestellten Ergebnisse wurden durch Variierung der Beleuchtungsstärke gewonnen derart, daß für jede eingestellte Lichtstärke die Stromspannungscharakteristik der Zelle bestimmt und die Lage bzw. der Erstreckungsbereich der in Fig. 1 dargestellten Zonen festgestellt wurde.

Aus den Kurvendarstellungen in Fig. 2 ist zu ersehen, daß die Zonen sich mit wachsender Beleuchtungsintensität sämtlich zu geringeren Spannungswerten verschieben. Es ist besonders auch klar zu erkennen, daß die für die einzelnen

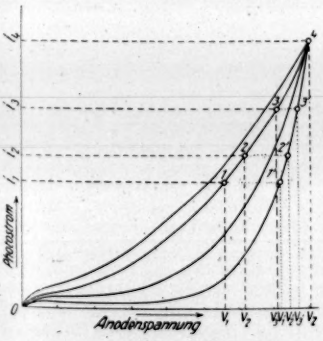


Fig. 2.

Zonengebiete, wie Gebiet der Schädigung, der Leuchterscheinung, der unselbständigen Zuendung, die jeweils maßgeblichen Einsatzstromstärken i_1, i_2, i_3 (Fig. 2) für eine gegebene Photozelle charakteristische Konstanten darstellen. Daraus ergibt sich weiterhin eine praktische Betriebsvorschrift für die Verwendung von Photozellen derart, daß bei einer solchen Zelle außer den bisher angegebenen Betriebsdaten der Zuendspannung und der zulässigen Höchstspannung auch noch die zulässige Höchststromstärke für einen Betrieb ohne Schädigung mitgeteilt wird.

Um eine Photozelle vor Zerstörung zu schützen, genügt es demnach in jedem Falle, betriebsmäßig immer unter dem kritischen Wert der Stromstärke zu bleiben.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität.

(Eingegangen 9. Juni 1934.)

Mitführung laufender Schichten in der positiven Edelgassäule durch strömendes Gas.

Von W. Pupp.

I. Übersicht.

Im Zusammenhang mit Versuchen an einer Zirkulationsreinigung für Edelgase wurde vom Verf. ein Einfluß der Gasströmung auf die laufenden Schichten in der positiven Säule bemerkt. Seinerzeit war aber noch nicht klar, wieweit eine Änderung der Druckverhältnisse an dem Einfluß beteiligt war. Diese Frage wird durch die hier vorgelegten besonderen Versuche geklärt. Es zeigt sich einwandfrei, daß die Geschwindigkeit der Gasströmung sich einfach über die der laufenden Schichten[1]) überlagert. Die angewandte Gasgeschwindigkeit war klein gegen die Geschwindigkeit der laufenden Schichten.

An die Versuchsanordnung mußten u. a. folgende Anforderungen gestellt werden: Beim Vergleichsversuch mit verschiedener Gasströmung mußte einerseits die Gaszusammensetzung immer gleichbleiben und andererseits die Gasdichte dauernd kontrolliert werden. Die erste Forderung wurde durch eine neuartige Zirkulationseinrichtung und die zweite durch den besonderen Aufbau des Entladungsrohres erfüllt. In diesem wurden zwei weitgehend gleichartige Entladungen mit positiven Säulen unterhalten, von denen die eine dauernd ruhendes,

1) Über die Geschwindigkeit laufender Schichten vgl. die eben bei der Zeitschr. f. techn. Phys. im Druck befindliche Arbeit des Verf.

die andere strömendes Gas enthielt. Die Strömungsrichtung konnte unmittelbar umgekehrt werden.

II. Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Der vakuumtechnische Teil der Versuchsanordnung ist in Fig. 1 gezeichnet. Unten links sieht man das durchströmte Entladungsrohr mit der Kathode K und rechts das nichtdurchströmte mit der Kathode K'. Die Anode A ist beiden Entladungen gemeinsam[1]). Die Anwendung und Wirkungsweise der Hilfskathode K'' bei der Anode A ist bekannt[2]). Die Zu- und Ableitung des Gases zum durchströmten Rohr erfolgt durch die Rohre L.

Zur Erzeugung der Gasströmung wurde nicht eine der bekannten Vakuumpumpen benutzt, sondern eine besondere Vorrichtung, die man als Gasentladungspumpe bezeichnen könnte (s. Fig. 1 oben). Sie arbeitet ohne Quecksilber- oder andere Dämpfe lediglich mit dem zu fördernden Edelgas. Vor der Inbetriebnahme läßt sich die Vorrichtung durch Ausheizen und gleichzeitiges Auspumpen in gleicher Weise entgasen, wie es bei Entladungsrohren üblich ist.

Die Wirkungsweise ist folgende: In dem Raum P wird zwischen der Anode A_1 und einer von den Kathoden K_1 oder K_2 eine Gasentladung in gleichen Zeitabständen periodisch gezündet und gelöscht. Dadurch wird das Gas in diesem Raum periodisch erwärmt und abgekühlt, es entsteht also eine periodische Ausdehnung und

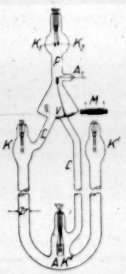


Fig. 1. Entladungsröhre mit Gasentladungspumpe.

Zusammenziehung des Gases. Der Raum P ist mit den Enden des zu durchströmenden Untersuchungsraumes mit der positiven Säule zwischen A und K durch die Rohrleitungen L unter Zwischenschaltung des Umschaltventils V verbunden. Der Schieber des Ventils (Eisenblech) ist vermittels einer elastischen Zunge (Bronzeblech) an der Elektrode A_1 fest eingespannt und wird von außen her durch den Wechselstrommagneten M in Schwingungen versetzt. Dadurch gibt der Schieber immer die eine oder andere Leitung L für den Gasdurchtritt frei.

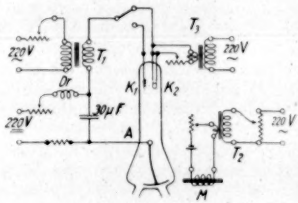


Fig. 2. Elektrische Schaltung der Gasentladungspumpe.

Über der abzuschließenden Öffnung (etwa 1 qcm) schwebt das Schieberblech in einem Abstande von weniger als 1 mm, wodurch eine ausreichende Abdichtung erreicht wird. Die Entladung in P und die Bewegung des Ventils V wird nun so geleitet, daß das Gas abwechselnd immer aus der einen Leitung L angesogen und in die andere Leitung L abgeschoben wird. Das ganze wird vom 50periodigen Netzwechselstrom betrieben. Das mechanische System ist zweckmäßig auf Resonanz abgestimmt. Die Pumprichtung läßt sich durch Vertauschung der gegenseitigen Phasenlage um eine halbe Periode einfach umkehren.

Einige Einzelheiten der elektrischen Schaltung der Gasentladungspumpe sind aus Fig. 2 zu ersehen. Der Wechselstrom zum Betriebe der Pumpentladung wird durch Netzgleichstrom, der zum Betriebe des Magneten durch einen 2-Volt-Akkumulator polarisiert. Durch die gezeichneten Widerstände werden die Wechselstrom- und Gleichstromkomponenten so aufeinander abgeglichen, daß in keinem Augenblick eine Umkehr der Stromrichtung eintritt. Das Wechselstromnetz wird vor dem unmittelbaren Übertritt des Gleichstroms durch einen Transformator geschützt, das Gleichstromnetz vor dem Übertritt von Wechselstrom durch eine Stromweiche (Drosselspule [Dr.] läßt Gleichstrom, Kondensator (30 μF) läßt Wechselstrom durch). Die Pumpentladung läßt sich wahlweise mit der Kathode K_1 oder K_2 betreiben. K_1 besteht aus einer nichtgeheizten Wolframwendel, die durch Zerstäubung während des Betriebes gleichzeitig als

1) Das Verhalten beider Säulen ist im vorliegenden Falle gerade so, als ob zwei getrennte Anoden vorhanden wären. Ein Einfluß der Schichten einer Säule auf die der anderen war nicht zu beobachten. Das beiderseitige Anodenlicht setzte sich aber zu einem einzigen zusammen, und zwar direkt in seinen Momentanwerten.

2) W. Pupp, Physik. Zeitschr. **34**, 756, 1933.

Gasreinigung wirkt. K_2 ist eine Oxydkathode von gleicher Bauart wie K, K' und K'' (s. Fig. 1). Mit K_2 erhält man eine kräftige Pumpwirkung ohne Zerstäubung, diese Kathode muß aber gleichzeitig (durch Wechselstrom über T_3) geheizt werden.

Zur Erzielung der richtigen Phasenlage von Entladung und Schieberschwingung ist eine besondere Maßnahme vonnöten. Im Resonanzfalle liegt nämlich die Schwingung des mechanischen Systems um eine Viertelperiode gegen den Magnetstrom verschoben. Dazu kommen verschiedene andere Einflüsse auf die Phasenlage, die sich schwer übersehen lassen. Beim Anschluß der beiden Transformatoren T_1 und T_2 an die gleiche Netzklemme ist die Phasenlage jedenfalls falsch. Durch Anschluß an verschiedene Phasenklemmen des Drehstromnetzes ist diese Schwierigkeit aber leicht zu überwinden. Die Phasenlage läßt sich am schwingenden Ventilschieber unmittelbar beobachten, da er durch die Pumpentladung beleuchtet wird und in der Stellung zu ruhen scheint, in der die Gasexpansion erfolgt. Die Pumprichtung läßt sich daraus ohne weiteres ersehen.

Der gleichzeitige Betrieb der Gasentladungspumpe mit den anderen zu untersuchenden Entladungen macht gewisse Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, die unbeabsichtigte Zündungen durch die Leitungen L verhindern oder doch unschädlich machen. Dies läßt sich durch geeignete Wahl der gegenseitigen Elektrodenpotentiale und durch Schutzwiderstände an entsprechenden Stellen erreichen.

Die Geschwindigkeit der Gasströmung wurde nur in Vorversuchen gemessen und auch nur nach einem ganz rohen Verfahren. Während die Zirkulation in Gang war, wurde an einer Stelle im Zirkulationskreis plötzlich eine winzige Verunreinigung des an sich ziemlich reinen Edelgases hervorgerufen. Die dadurch bedingte Farbänderung ließ sich leicht mit dem Auge bei ihrem Wege durch das Entladungsrohr mit der positiven Säule verfolgen. Es ergab sich in einem Falle eine Förderleistung von etwa 0,4 Liter pro Sekunde. Die Förderleistung hängt natürlich unter anderem auch von der Stromstärke der Pumpentladung ab.

Zur Messung von Frequenz und Schichtweite der laufenden Schichten diente eine bereits früher beschriebene Anordnung mit Photozelle und Braunscher Röhre[1]).

1) W. Pupp, Physik. Zeitschr. **33**, 844, 1932.

III. Ergebnisse des Strömungsversuches.

Die Messung erfolgte bei konstantem Säulenstrom immer abwechselnd in beiden Säulen kurz hintereinander für folgende Fälle:

1. Keine Strömung, d. h. Ventil steht still. Pumpentladung ist aber in Gang.
2. Strömung in Richtung Anode zur Kathode.
3. Strömung umgekehrt.

In allen drei Fällen zeigten sich am nichtdurchströmten Zweig AK' keinerlei Änderungen. Die Schichtweite betrug 7,5 cm, die Frequenz 1275 sec^{-1}.

Im durchströmten Zweig AK wurde in allen drei Fällen immer die gleiche Schichtweite von 7,65 cm gemessen. Die Frequenz betrug dagegen im Fall 1 1281 sec^{-1}, Fall 2 1291 sec^{-1}, Fall 3 1271 sec^{-1}.

Die Geschwindigkeit der Schichten wurde also im Fall 2 um 76,5 cm/sec vermehrt, im Fall 3 vermindert. Dieser Betrag entspricht durchaus der früher festgestellten Pumpleistung, die hier nicht umittelbar gemessen wurde[1]).

Dieses Ergebnis ist im Zusammenhang mit den an anderer Stelle (l. c. Anm. 1, S. 705) erörterten Eigenschaften von Frequenz und Schichtweite laufender Schichten leicht zu verstehen. Die Schichtweite bleibt bei der Strömung erhalten, denn sie ist durch die elektrischen Raumladungsverhältnisse aufeinanderfolgender Schichten und durch Rohrweite und Elektrodenabstand wesentlich festgelegt. Die Schichtgeschwindigkeit aber ist gleichbedeutend der Fortschreitungsgeschwindigkeit der Ionisierungswellen durch das neutrale Gas, und wenn, wie bei vorliegendem Strömungsversuch, das neutrale Gas sich bewegt, sind die beiden Geschwindigkeiten einfach zu addieren. Es wird also die Frequenz, d. h. die in der Zeiteinheit an den Elektroden ankommende bzw. abgehende Anzahl Schichten verändert.

Durch die vorgelegten Versuche wird die Auffassung bestätigt, daß die laufenden Schichten in jeder Hinsicht durch die Vorgänge im Gasraum der positiven Säule selbst bestimmt werden. Die Elektroden sind dabei von nebensächlicher Bedeutung. Auf diese Fragen wird noch in anderem Zusammenhang näher eingegangen.

1) Man könnte umgekehrt die Mitführung der laufenden Schichten durch eine Strömung dazu benutzen, deren Geschwindigkeit zu messen.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 15. Juni 1934.)

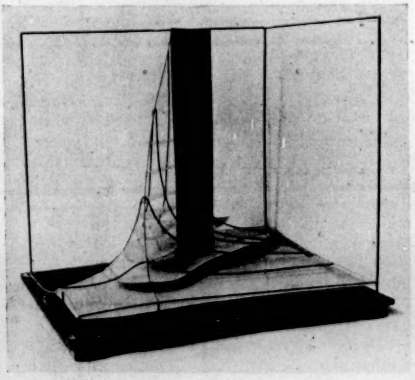
Über die Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes.

[Bemerkungen zu der Arbeit von M. Trautz und H. Ader, Über die Abhängigkeit des „Dampfdruckes" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes[1])].

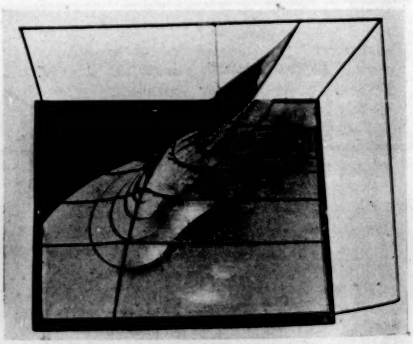
Von A. Eucken.

1. Gelegentlich einer gemeinsam mit Herrn W. Berger ausgeführten Experimentaluntersuchung über das I-T-Diagramm des Methans [I = Enthalpie][2]) wurden wir zufällig auf das gleiche Problem geführt, mit welchem sich die Herren M. Trautz und H. Ader in ihrer oben angegebenen Abhandlung beschäftigen. Wir sind indessen insofern zu einem grundsätzlich anderen Ergebnis als diese Autoren gelangt, indem wir zu zeigen in der Lage sind, daß sehr wohl eine natürliche und weitgehend willkürfreie Festlegung einer Fortsetzung der Dampfdruckkurve oberhalb des kritischen Punktes auf Grund bestimmter analytischer Kriterien möglich ist. Die Frage, ob die hier vertretene Auffassung völlig neu ist, vermögen wir nicht mit Sicherheit zu beantworten, da wir noch nicht imstande waren, die gesamte Literatur über die Zustandsgleichung daraufhin genügend sorgfältig durchzuprüfen[3]). Jedenfalls steht aber fest, daß eines der experimentellen Phänomene, auf welche wir uns stützen, bereits in einigen Fällen (z. B. bei Luft) bekannt war.

2. Kennzeichnend für einen normalen Verdampfungsvorgang, wie für jede wirkliche Phasenänderung, ist bekanntlich ein Sprung des Volumens und der Enthalpie des Gesamtsystems. Diese Diskontinuität verschwindet zwar oberhalb des kritischen Punktes; immerhin läßt sich zeigen, daß in einem räumlichen I-T-Diagramm sowohl das Volumen wie die Enthalpie sich noch innerhalb eines recht engen p-T-Intervalls verhältnismäßig stark ändern. Der wirkliche Sprung von v und



a)



b)

Fig. 1. Räumliches Modell der Funktion $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = f(p, T)$ bei Methan.

1) Physik. Zeitschr. **35**, 446, 1934.

2) Vortrag auf der Haupttagung des Deutschen Kältevereins (Mai 1934); die Arbeit wird ausführlich in der Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie zum Abdruck gelangen.

3) Sicherlich besteht aber kein Anlaß, die von Trautz und Ader erhaltenen Ergebnisse als „experimentell und theoretisch neu" zu bezeichnen. Des von diesen Autoren angegebenen Meßverfahrens bedient sich schon die alte, aus dem Jahre 1888 stammende Methode von Cailletet und Colardeau zur Ermittelung der kritischen Größen, die u. a. im Stählerschen Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie Bd. III, 1 von Z. Clemenziewicz eingehend beschrieben worden ist. Es heißt dort an einer Stelle (S. 229) ausdrücklich: „Bei streng richtiger Füllung (d. h. einer solchen, die genau v_k entspricht) würde man aber keine divergenten Strahlen, sondern nur eine einheitliche Kurve bekommen", was soviel besagt, daß die Dampfdruckkurve sich bei dem kritischen Volumen ohne Knick in die Isopykne $p = f(T)$ oberhalb des kritischen Punktes fortsetzt. (Vgl. hierzu auch das bei Trautz und Ader auf Fig. 5 wiedergegebene p-T-Diagramm bzw. die Fig. 88 des Artikels von Clemenziewicz.)

I unterhalb des kritischen Punktes verwandelt sich somit in einen sehr steilen Anstieg. Anschaulicher als durch die Größen v und I selbst läßt sich die Erscheinung darstellen, wenn man die Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \; (= c_p)$$

oder $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ (den sog. isothermen Drosseleffekt) als Funktion von p und T räumlich darstellt. Fig. 1 gibt ein derartiges Modell (*a* bei Ansicht von vorn, *b* bei Ansicht von oben) wieder, welches auf Grund unserer am Methan für den isothermen Drosseleffekt erhaltenen Ergebnisse gebaut wurde. Unterhalb des kritischen Punktes, wo noch eine Verdampfung stattfindet, ist $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ entlang der Dampfdruckkurve unendlich groß, was durch die auf Fig. 1a schwarz erscheinende senkrechte Fläche zum Ausdruck gelangt. Bei der Ansicht schräg von oben (Fig. 1b) gibt die Spur dieser Fläche auf der p-T-Ebene die Dampfdruckkurve wieder. Oberhalb des kritischen Punktes verläuft nun die Kurve, welche die Maximalwerte von $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ verbindet und die man als die natürliche Fortsetzung der Dampfdruckkurve anzusprechen hat, zunächst (etwa innerhalb eines Intervalles von 7°) in der Tat in der gleichen Richtung weiter wie die Dampfdruckkurve selbst, doch biegt sie in größerer Entfernung nach kleineren Drucken

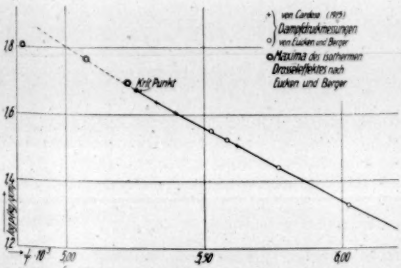


Fig. 2. Dampfdruckkurve des Methans in logarithmischer Darstellung.

(höheren Temperaturen) hin ab, als eine einfache Extrapolation der Dampfdruckkurve es erwarten ließe. Vgl. hierzu Fig. 2, welche die Dampfdruckkurve des Methans in der üblichen logarithmischen Darstellung wiedergibt. Sonstige Messungen, welche die beschriebene Erscheinung erkennen lassen, liegen vor in den von Hausen angegebenen Isobaren für die spezifische Wärme von Luft[1]). Die bisher vorhandenen Daten für $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ bzw. $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ oberhalb des kritischen Punktes sind nicht genau genug bzw. erstrecken sich über ein zu kleines Temperaturintervall, um aus ihnen ein räumliches Diagramm wie auf Fig. 1 konstruieren zu können.

3. Analytisch (vom Standpunkt der Zustandsgleichung) ist die Fortsetzung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt hinaus als Verbindungslinie der Maxima für $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ usw. im T-p-Diagramm einfach durch die Bedingungen

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T} = 0$$

oder auch

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial p^2} = 0$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 I}{\partial T\,\partial p} = 0$$

usw. festgelegt. Welche von diesen Einzelbedingungen man wählt, ist von untergeordneter Bedeutung; sie führen sämtlich zu praktisch derselben Kurve, wenigstens solange die Maxima der Differentialquotienten $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ usw. im p-T-Diagramm noch stark ausgeprägt sind. Ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, so divergieren, wie Fig. 1 unmittelbar erkennen läßt, die Maxima der einzelnen Differentialquotienten, wenn man sie einmal als Funktionen von T bei konstantem p, das andere Mal als Funktion von p bei konstantem T betrachtet, merklich voneinander[2]). Daß durch das Volumen und die

1) Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurwes. H. 274.

2) Selbstverständlich läßt sich trotzdem die eigentliche Scheitelpunktslinie der räumlichen Fläche, etwa $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = f(T, p)$, eindeutig festlegen als Verbindungslinie der Maxima derjenigen Schnittkurven durch die Fläche, die in einer auf der p-T-Ebene senkrechten Ebene liegen und bei denen die Neigung des betreffenden Differentialquotienten in der Nähe des Scheitelpunktes ein Maximum erreicht.

Enthalpie innerhalb dieses Spielraums die gleiche Kurve erhalten wird, ergibt sich aus der bekannten thermodynamischen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \qquad (1)$$

4. Betrachtet man etwa eine Isotherme von $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ oder $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p$ in der Nähe des kritischen Punktes, so fällt es auf, daß deren Maxima nicht nur sehr ausgeprägt sind, sondern daß die Kurven offenbar um so steiler werden, je mehr man sich dem Maximum nähert. Es gewinnt daher den Anschein, als ob man überhaupt kein Maximum, sondern eine Spitze vor sich hätte, bei welcher somit einer der zweiten Differentialquotienten, z. B. $\frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T}$ unmittelbar von einem relativ hohen positiven in einen relativ hohen negativen Wert umspringt. Experimentell läßt sich die Frage, ob man eine wirkliche Diskontinuität dieses zweiten Differentialquotienten oder nur ein sehr ausgeprägtes Maximum vor sich hat, kaum entscheiden, da man zur Messung von $\frac{\partial I}{\partial p}$ bzw. eines der übrigen Differentialquotienten stets mit endlichen Druck- bzw. Temperaturänderungen operieren muß. Man kann daher die Möglichkeit, daß wenigstens in unmittelbarster Nähe des kritischen Punktes tatsächlich eine Diskontinuität des zweiten Differentialquotienten vorhanden ist, nicht als vollkommen ausgeschlossen bezeichnen. Dabei muß freilich betont werden, daß die üblichen Zustandsgleichungen, z. B. die van der Waalssche Gleichung, eine derartige Diskontinuität nicht liefern; da aber die Mehrzahl derselben, vor allem die van der Waalssche Gleichung selbst, gerade in der Nähe des kritischen Punktes die Beobachtungsergebnisse wenig genau wiedergeben, kann hierin kaum ein schwerwiegendes Argument gegen das Vorhandensein der erwähnten Diskontinuität erblickt werden; überdies ist zu beachten, daß ja die Zustandsgleichung auch im Zweiphasengebiet nicht unmittelbar zu der dort tatsächlich vorhandenen Diskontinuität führt.

Im Hinblick auf die Schwierigkeit einer experimentellen Entscheidung muß offenbar die Frage vorläufig offenbleiben, ob es sich um eine echte oder nur scheinbare (physikalische) Diskontinuität (d. h. eine sehr starke Änderung innerhalb eines sehr kleinen Bereichs) handelt. Aber selbst wenn letzteres der Fall sein sollte, steht trotzdem nichts im Wege, die Erscheinung rechnerisch mit guter Annäherung so zu behandeln, als ob eine Diskontinuität vorhanden wäre[1]), und zwar in der Art, daß man bei Betrachtung etwa einer Isobaren für $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = c_p$ nicht den Scheitelpunkt A (Fig. 3) ins Auge faßt, sondern den Schnittpunkt A' der geradlinigen Verlängerungen der beiden Zweige BC und $B'C'$ der Isobaren. Auf diese Weise ist man nun in der

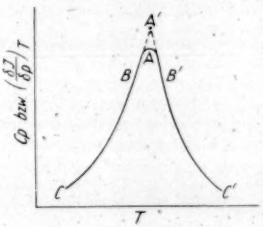


Fig. 3. Isobare der $\frac{\partial I}{\partial T}$-Fläche in der Nähe des kritischen Punktes.

Lage, die Erscheinung als eine Phasenumwandlung höherer Ordnung im Sinne P. Ehrenfests[2]), und zwar als eine solche dritter Ordnung aufzufassen. In die p-T-Ebene projiziert, muß dann die Diskontinuitätskurve, auf welcher die zweiten Differentialquotienten von I bzw. v einen Sprung erleiden, folgender (der Clausius-Clapeyronschen Gleichung analogen) Formel gehorchen:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_1 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_2}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_1 - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_2}, \qquad (2)$$

wobei sich der Index 1 auf das Gebiet auf der einen Seite, der Index 2 auf das Gebiet auf der anderen Seite der Kurve bezieht. Die Richtung der Diskontinuitätskurve ließe sich also rechnerisch ermitteln, wenn in einem Punkte der (wirkliche oder scheinbare) Sprung der Differentialquotienten $\frac{\partial c_p}{\partial T}$ und $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ bekannt wäre. Da,

1) Es sei daran erinnert, daß man dieses Verfahren auch in anderen Fällen anzuwenden pflegt, wofür die Dispersionskurve ein bekanntes Beispiel bietet. Hier kann man häufig so rechnen, als ob der Brechungsquotient im Bereich einer Spektrallinie von $+\infty$ bis $-\infty$ spränge, während in Wirklichkeit ein kontinuierlicher Übergang stattfindet, da die Spektrallinien stets eine endliche Breite besitzen.

2) Proc. Amsterdam **36**, 136, 1933.

wie erwähnt, genügend sichere Messungen für $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ fehlen, ist es leider zur Zeit nicht möglich, eine numerische Auswertung der Formel durchzuführen.

Übrigens läßt sich Gleichung (2) auch auf einem anderen Wege, als ihn Ehrenfest einschlug, nämlich durch eine einfache geometrische Betrachtung in Hand der Fig. 4 leicht ableiten, welche die

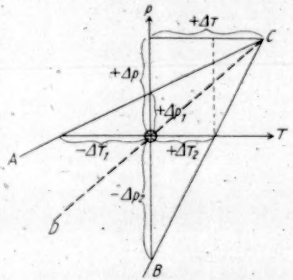


Fig. 4. Schnitt durch die Fläche $c_p = f(p, T)$ bei konstantem c_p.

Projektion eines kleinen Ausschnittes des dachförmigen Teils der Fläche $c_p = f(p, T)$ auf die p-T-Ebene darstellt. Die Geraden AC und BC bedeuten auf derselben Kurven eines gleichen c_p-Wertes, die gestrichelte darüber schräg von links unten nach rechts oben verlaufende Gerade die Diskontinuitätslinie, bei deren Überschreiten sich $\frac{\partial c_p}{\partial T}$ und $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ sprungweise ändern sollen. Man erhält dann unter Verwendung der in der Figur angegebenen Bezeichnungen für die Lage der Projektion der Diskontinuitätslinie in der p-T-Ebene durch eine elementare Rechnung die Formel:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\frac{1}{\Delta T_1} - \frac{1}{\Delta T_2}}{\frac{1}{\Delta p_2} - \frac{1}{\Delta p_1}}.$$

Erweitert man die rechte Seite derselben mit Δc_p und geht von den Differenzenquotienten zu den (partiellen) Differentialquotienten über, so folgt zunächst:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_1 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_2}{\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_2 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_1}.$$

Führt man nunmehr an Stelle von $\frac{\partial c_p}{\partial p}$ entsprechend Gleichung (1) $-T\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ ein, so ergibt sich unmittelbar die Ehrenfestsche Gleichung (2).

Göttingen, den 4. Juni 1934. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 7. Juni 1934.)

Antwort auf Herrn Euckens Bemerkungen zu der Arbeit von M. Trautz und H. Ader über die Abhängigkeit des „Dampfdrucks" von der Temperatur oberhalb des kritischen Punktes.

Von Max Trautz.

Herr Eucken, der von anderer Seite her auf das Problem gestoßen ist, hat zu unserer Arbeit einige Bemerkungen veröffentlicht. Ein paar Punkte, die ich keinem Mißverständnis ausgesetzt sehen möchte, will ich hier kurz berichtigen.

1. Schon der Satz S. 1 „Wir sind indessen ... möglich ist", wird, durch den genauen Wortlaut bei uns, als eine Verkennung deutlich; bei uns heißt es: „Mangel eines theoretischen Kriteriums über den Verlauf der dann zu erwartenden $(p, T)_{v_k}$-Kurve". Wir sagten also nur, daß uns kein theoretisches Kriterium bekannt ist, das sagt, wie die p, T-Kurve bei Festhalten von v_k über T_k weiterläuft. Das ist doch etwas anderes, als was Herr Eucken von uns sagt.

2. Daß wir nicht Cailletet-Collardeaus Methode, sondern nur die damit von uns neu gemessenen Zahlen für neu halten, sowie vor allem unsere Symmetriebetrachtung, erübrigt sich zu begründen. Wir weisen den daran geknüpften Vorwurf natürlich ab.

3. Der von Herrn Eucken angezogene Klemensiewicz-Artikel meint, wie das Original S. 229 zeigt, mit Ausstrahlungen nicht, wie Herr Eucken es darstellt, die beim und über dem kritischen Punkt, sondern die unter dem kritischen Punkt, die dann auftreten, wenn man zuviel Flüssigkeit ins Rohr gefüllt hatte, so daß sie es schon unter T_k ganz anfüllt, oder zu wenig, so daß schon unter T_k alles verdampft war.

Klemensiewicz sagt weiter: „Bei streng richtiger Füllung würde man aber keine divergenten Strahlen, sondern nur eine einheitliche Kurve bekommen", und so kann sich das sinngemäß nur auf die Kurven unter T_k beziehen, die er vorher ja deutlich als solche beschrieben hatte. Nur aus dem von Herrn Eucken nicht angezogenen Satze: „Selbst wenn man den Füllungsgrad in kleinen Grenzen variiert, laufen die Strahlen unter sehr spitzem Winkel D (beim kritischen Punkt) zusammen und ihr Schnittpunkt ist schlecht definiert", könnte man allenfalls etwas herauslesen, was mit unserem Satz etwas gemeinsam haben könnte, aber es ist das doch wirklich allzu unbestimmt.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 14. Juli 1934.)

BESPRECHUNGEN.

W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. 104 S. Mit 65 Fig. und 31 Tab. Berlin 1933. Verlag Chemie G. m. b. H. Brosch. RM. 6.—, geb. RM. 7.—.

Die Metalle vermögen bekanntlich vielfach edler zu erscheinen, als ihrer Stellung in der Spannungsreihe entspricht, sie zeigen die Erscheinungen der Überspannung und der Passivität. Während es sich jedoch bei der Überspannung um eine Erscheinung handelt, die unabhängig von der Vorgeschichte des betreffenden Metalls immer vorhanden ist, wird das passive Verhalten eines Metalls durch äußere Umstände hervorgerufen bzw. wieder aufgehoben. Mit der Aufklärung der inneren Ursache für das Zustandekommen der Passivität und der Aufstellung einer Theorie der Passivitätserscheinung beschäftigte sich ganz besonders der Verf. der vorliegenden kleinen Monographie, Wolf Johannes Müller. In etwa 30jähriger Arbeit brachte er über das komplizierte Gebiet eine große Reihe von Einzelpublikationen heraus. Ein Studium dieser Arbeiten war dadurch allmählich recht schwierig geworden. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verf. nunmehr eine kurze Zusammenfassung der Resultate seiner Arbeiten herausgebracht hat.

Verf. bringt einleitend zunächst eine kurze Übersicht der früheren theoretischen Anschauungen und der experimentellen Grundlagen, die den Ausgang für die Entwicklung der Bedeckungstheorie bildeten. Die anodische Passivität eines Metalls ist nämlich ein ausgesprochenes Zeitphänomen. Das Zustandekommen des zeitlichen Ablaufs der Passivierung deutet Müller so: bei anodischer Schaltung eines Metalls, z. B. Eisen, bildet sich vor Eintritt des Passivitätszustandes in längerer oder kürzerer Zeit, welche von der Stromdichte abhängig ist, auf der Metalloberfläche eine Deckschicht aus, welche praktisch nichtleitend ist und aus Produkten der Elektrolyse besteht. Müller konnte durch Beobachtung der Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop die Deckschicht oftmals als eine Salzschicht des betreffenden Metalls identifizieren. Bei der Herleitung der formelmäßigen Ausdrücke für den Zusammenhang von Stromdichte und Zeit bei der Passivierung (Flächenbedeckungsgesetz, Tiefenbedeckungsgesetz) wurde die einfache Annahme gemacht, daß das Metall während des Wachstums der Schicht an den unbedeckten Stellen immer das Nernstsche Gleichgewichtspotential zeigt und daß die Erhöhung des Elektrodenpotentials nur durch den Spannungsabfall in den Poren der Schicht bewirkt wird. Ein umfangreiches experimentelles Material hat erwiesen, daß die hergeleiteten Bedeckungsgesetze mit den Beobachtungen in befriedigender Übereinstimmung stehen. Die verbleibende Restleitfähigkeit wird dabei durch Restporen erklärt, die beim Tiefenwachstum der Schicht mit konstantem Querschnitt bestehen bleiben.

Im neunten Abschnitt befaßt sich der Verf. mit der „chemischen Passivität" im Unterschied zur „Bedeckungspassivität". Er bezeichnet als chemische Passivität „alle diejenigen Fälle von Passivität, bei welchen der primäre Vorgang der Bedeckung mit den Produkten der normalen Elektrolyse übergeht in einen anderen anodischen Vorgang, welcher entweder in einem höherwertigen Inlösunggehen des betreffenden Metalls bei geeignetem Potential oder aber in einer Entwicklung von Sauerstoff an der Elektrode besteht". Dieser Übergang wird durch das Ansteigen der Stromdichte in den Restporen auf die Größenordnung 40—100 Amp/qcm erklärt. Bei dieser Stromdichte soll das Gleichgewichtspotential des Metalls, wie es für die Ableitung der Bedeckungsgesetze angenommen worden war, sprunghaft auf das Potential einer höheren Ionisationsstufe des Metalls steigen. Müller nimmt sozusagen eine Umwandlung des Metalls selbst an, und zwar so, daß unter dem Einfluß der hohen Stromdichte „Elektronen aus der inneren in die äußere Sphäre austreten". Ob das mit höherer Wertigkeit in Lösung gehende Metall in Lösung erhalten bleibt, hängt davon ab, ob Sekundärwirkungen (Hydrolyse) zu löslichen oder unlöslichen Produkten führen (letzteres im Fall des Bleiakkumulators). Es muß gesagt werden, daß den Theorien des Verf. bezüglich der „chemischen Passivität" in Fachkreisen nicht restlos zugestimmt wird.

Das wesentlichste der Müllerschen Arbeiten ist, abgesehen von der Vielgestaltigkeit des geförderten Materials, die Tatsache, daß es Müller gelungen ist, mit einfachsten Grundannahmen unter Benutzung des Faradayschen, Ohmschen und Hittorfschen Gesetzes und der Theorie der Gleichgewichtspotentiale von Nernst eine Theorie der Passivität aufzustellen, die imstande ist, auch verwickelte Erscheinungen der Passivität rationell darzustellen.

Alle diejenigen, die sich mit Passivität oder mit dem damit zusammenhängenden Gebiet der Korrosion beschäftigen, werden es dem Verf. danken, daß er mit der vorliegenden kleinen Monographie eine Zusammenfassung der Resultate seiner bisherigen Arbeiten über die elektro-chemische Passivität herausgebracht hat.

A. Schleede.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Professor Dr. Alfred Brill und Assistent Dr. Julius Dick zu Observatoren an der Universitäts-Sternwarte Berlin-Neubabelsberg, der Privatdozent für Chemie an der Universität Halle Dr. Rudolf Scholder zum nichtbeamteten a. o. Professor ebenda.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für organische und analytische Chemie an der Universität Freiburg (Schweiz) Dr. Augustin Bistrzycki (unter gleichzeitiger Ernennung zum Honorarprofessor, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Göttingen Dr. Richard Courant.

Gestorben: Der a. o. Professor für mechanische Technologie an der Tech[illegible]schen Hochschule Wien Dr. Paul Ludwik.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.